ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

7.3343/01

Jan ŚLUSAREK

MODEL TWARDNIENIA TWORZYW CEMENTOWYCH

BUDOWNICTWO Z. 92



GLIWICE 2001

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1513 P. 3343 /01

Jan ŚLUSAREK

MODEL TWARDNIENIA TWORZYW CEMENTOWYCH

GLIWICE

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. inż. Piotr Klemm Prof. zw. dr hab. inż. Jerzy Piasta Dr hab. inż. Jerzy Skrzypczyk – Profesor Politechniki Śląskiej

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY- Prof. dr hab. Zygmunt KleszczewskiREDAKTOR DZIAŁU- Mgr inż. Bogusław CieślarSEKRETARZ REDAKCJI- Mgr Elżbieta Leśko

REDAKCJA

Mgr Kazimiera Szafir

REDAKCJA TECHNICZNA

Alicja Nowacka

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0434-0779

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice tel./fax 237-13-81, www.wydawnictwo.polsl.gliwice.pl, wydawnictwo@polsl.gliwice.pl

Nakład 100+50 egz. Ark. wyd. 9. Ark. druk. 8,75. Oddano i podpisano do druku 17.09.2001 r. Zam. 37/2001

> Fotokopie, druk i oprawę wykonano w UKiP sc, *J&D Gębka*, Gliwice, ul. Pszczyńska 44, tel./fax 231-87-09

SPIS TREŚCI

str.

٧Y	YKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ	9
VF	PROWADZENIE	13
	1. TWARDNIENIE TWORZYW CEMENTOWYCH	15
	1.1. Kinetyka procesu	16
	1.2. Struktura tworzyw cementowych	18
	1.2.1. Uwagi ogólne	18
	1.2.2. Istota struktury betonu	19
	1.2.3. Teoria strukturalna betonu	22
	1.2.4. Defekty struktury betonu	23
	1.3. Modelowanie procesu twardnienia	25
	1.3.1. Modele technologiczne	26
	1.3.2. Modele czasowe	27
	1.3.3. Funkcja temperatury	32
	1.3.4. Dojrzałość betonu	35
	1.3.5. Modele strukturalne	36
	1.3.6. Modele termodynamiczne	40
2.	ELEMENTY TERMODYNAMIKI W PROCESIE	
	TWARDNIENIA TWORZYW CEMENTOWYCH	44
	2.1. Termodynamiczne funkcje stanu układu	44
	2.2. Termomechanika procesu twardnienia	47
	2.2.1. Bilans masy	47
	2.2.2. Bilans energii	48
	2.2.3. Bilans entropii	50

	2.3. Makrostan i mikrostan układu	52
	2.4. Prawdopodobieństwo termodynamiczne. Przestrzenie fazowe układu	54
	2.5. Entropia a prawdopodobieństwo termodynamiczne układu	56
	2.6. Funkcja rozkładu – prawdopodobieństwo obsadzenia poziomu energetycznego	58
3	. LOGISTYCZNY MODEL TWARDNIENIA TWORZYW CEMENTOWYCH	62
	3.1. Ogólne założenia modelowe	62
	3.2. Trend logistyczny	64
	3.3. Termodynamiczne uwarunkowania logistycznego modelu twardnienia	66
	3.4. Związki mikrostruktury tworzyw cementowych z logistycznym modelem ich twardnienia	67
	3.4.1. Wpływ granicznego stopnia hydratacji spoiwa	67
	3.4.2. Fizykalna interpretacja wytrzymałości R_{∞} – "poziomu nasycenia"	68
	3.5. Estymacja parametrów modelu	70
	3.5.1. Metoda Hotellinga	70
	3.5.2. Metoda Monte Carlo	72
4.	WERYFIKACJA LOGISTYCZNEGO MODELU TWARDNIENIA TWORZYW CEMENTOWYCH	73
	4.1. Uwagi ogólne	73
	4.2. Metoda Hotellinga	73
	4.2.1. Wyniki badań literaturowych	73
	4.2.2. Wyniki badań własnych	83
	4.3. Metoda Monte Carlo	96
	4.3.1. Wyniki badań literaturowych	96
	4.3.2. Wyniki badań własnych	101
5.	ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ WERYFIKACYJNYCH	107

	5.1. Uwagi formalne	107
	5.2. Czas krytyczny t _{KR}	110
	5.2.1. Zwykłe tworzywa cementowe	111
	5.2.2. Efekty modyfikacji	113
	5.3. Poziom nasycenia a	115
	5.3.1. Tworzywa zwykłe	116
	5.3.2. Efekty modyfikacji	117
	5.4. Cząstkowy potencjał termodynamiczny aktywacji µ	122
	5.4.1. Tworzywa zwykłe	123
	5.4.2. Efekty modyfikacji	124
6.	PODSUMOWANIE	127
	6.1. Uwagi ogólne	127
	6.2. Wnioski	128
I I'		131
LI		120
ST	TRESZCZENIE	138

CONTENTS

_____ **1**

3.

4

A LIST OF PRINCIPAL SYMBOLS	page 9
INTRODUCTION	13
1. HARDENING OF THE CEMENT MATERIALS	15
1.1.Process kinetics	16
1.2. Structure of the cement materials	18
1.2.1. General remarks	18
1.2.2. The essence of the structure of concrete	19
1.2.3. Structural theory of concrete	22
1.2.4. Concrete structure defects	23
1.3. Modelling of the hardening process	25
1.3.1. Technological models	26
1.3.2. Time models	27
1.3.3. Function of temperature	32
1.3.4. Maturity of concrete	35
1.3.5. Structural models	36
1.3.6. Thermodynamic models	40
2. ELEMENTS OF THERMODYNAMICS IN THE PROCESS	
OF CEMENT MATERIALS HARDENING	44
2.1. Thermodynamic functions of the system's state	44
2.2. Thermomechanics of the hardening process	47
2.2.1. Mass balance	47
2.2.2. Energy balance	48
2.2.3. Entropy balance	50
2.3. Macro- and microstate of the system	52
2.4. Thermodynamic probability. Phase spaces of the system	54

	2.5. Entropy and thermodynamic probability of the system	56
	2.6. Distribution function – probability of the energy level mount	58
	LOGISTIC MODEL OF THE CEMENT MATERIALS HARDENING	62
	3.1. General assumptions of the model	62
	3.2. Logistic trend	64
	3.3. Thermodynamic conditions of the logistic model of hardening	66
	3.4. Relationship between the microstructure of cement materials and the logistic model of their hardening	67
	3.4.1. Influence of the binder hydrations degree limit	67
	3.4.2. Physical interpretation of the R ∞ strength – "saturation level"	68
	3.5. Estimation of parameters of the model	70
	3.5.1. Hotelling's method	70
	3.5.2. Monte Carlo method	72
	VERIFICATION OF THE LOGISTIC MODEL OF CEMENT MATERIAL HARDENING	73
	4.1. General remarks	73
	4.2. Hotelling's method	73
	4.2.1. Results from the bibliographical studies	73
	4.2.2. The Author's research results	83
	4.3. Monte Carlo method	96
	4.3.1. Results from the bibliographical studies	96
	4.3.2. The Author's research results	101
•	ANALYSIS OF THE VERIFICATION TEST RESULTS	107
	5.1. Formal remarks	107
	5.2. Critical time t _{KR}	110
	5.2.1. Ordinary materials	111
	5.2.2. Modification effects	113
	5.3. Saturation level a	115

	5.3.1. Ordinary materials	116
	5.3.2. Modification effects	117
	5.4. Partial thermodynamic potential of activation μ	122
	5.4.1. Ordinary materials	123
	5.4.2. Modification effects	124
6.	RECAPITULATION	127
	6.1. General remarks	127
	6.2. Conclusions	128
BI	IBLIOGRAPHY	131
SU	JMMARY	140

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

(według kolejności cytowania w pracy)

E _m –		energia układu w stanie metastabilnym				
Ea	-	energia układu w stanie aktywnym				
E _s –		energia układu w stanie stabilnym				
ΔE_R	-	ciepło wydzielone w czasie reakcji				
ΔE_A	-	globalny potencjał termodynamiczny aktywacji				
ε _p	-	współczynnik struktury porowatości				
V _{po}	-	objętość porów powietrznych w mieszance betonowej				
V _{p1}	-	objętość porów kapilarnych				
V_{p2}	-	objętość porów żelowych (molekularnych)				
$\omega = w/(C+M_K)$	-	wskaźnik wodnospoiwowy (przy $M_K = 0 \rightarrow$ wskaźnik wodnocementowy),				
S _p	-	superplastyfikator				
M _K	-	mikrokrzemionka				
R _t	-	wytrzymałość tworzywa cementowego na danym etapie rozwoju struktury				
R ₂₈	-	wytrzymałość tworzywa po 28 dniach twardnienia				
R _o	-	teoretyczna wytrzymałość tworzywa cementowego dla $\varepsilon_p = 1$				
$k = R_t / R_{28}$	-	wskaźnik oznaczający wytrzymałość względną				
$a = \lim_{t \to \infty} k$	-	końcowa wartość współczynnika k; "poziom nasycenia"				
R	-	uniwersalna stała gazowa				

		10			11
$k = \frac{R}{N}$	-	stała Boltzmana	$\mathbf{A}_{\mathbf{G}_{i}}^{\mathbf{N}_{i}}$	-	liczba możliwych wariacji (przemian) z G _i elementów po N _i elementów w każdej wariacji
NA	-	liczba Avogadra	P _{Ni}	-	liczba możliwych permutacji (przestawień) z N. elementów
ta	-	czas sprowadzony, ekwiwalentny, równoważny	Minister Ma		
φ	-	stopień ruchliwości cząstki; odwrotność czasu "osiadłego" życia cząstki θ	$\mu = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{N}_i}$	-	pochodna cząstkowa energii swobodnej po liczbach obsadzeń; cząstkowy potencjał termodynamiczny aktywacji
θ	-	czas osiadłego życia cząstki	F	-	poziom energetyczny leżacy wewnątrz studni potencjału
ΔU		bariera potencjału	2		
no	-	całkowita liczba cząstek w analizowanym układzie			
nt	-	liczba cząstek tworzących po czasie t szkielet struktury – stwardniały żel cementowy	a, b, c	-	cementowych (a – poziom nasycenia)
n	-	liczba cząstek zdolnych do tworzenia wiązań strukturalnych	$\rho(t) = \frac{\partial y}{\partial t} \cdot \frac{1}{y}$	-	stopa wzrostu krzywej logistycznej
Н	-	entalpia układu termodynamicznego	. 1 ₁₆₁	-	czas krytyczny, no którym tworzywo osjagneło połowe
U	-	energia wewnetrzna układu	$t_{\rm KR} = - \prod_{\rm C} 0$		wytrzymałości końcowej (50 % poziomu nasycenia)
F	-	energia swobodna	$\mu = kT \ln b$	-	potencjał termodynamiczny aktywacji wyznaczony na podstawie rozważań termodynamicznych
S	-	entropia układu			z logistycznego modelu twardnienia tworzyw cementowych
Т	-	temperatura bezwzględna	and a set of the set		współczynnik korelacij
Q	-	ciepło dostarczone do układu	1		wspolozymnik kolonacji
W	-	praca wykonana nad układem			
ρ	-	gęstość twardniejącego ośrodka			
ρα	-	gęstość parcjalna składnika o numerze α			
Zα	-	źródło masy α			
v	-	objętość twardniejącego ośrodka			
w	-	gęstość mocy źródła wewnetrznego			
p		provdopodobioństwo termo demonistra III.			
r	-	mikrostanów odpowiadających danemu makrostanowi			
$C_{G_i}^{N_i}$	-	liczba kombinacji z G, elementów po N, elementów w każdej kombinacji			

WPROWADZENIE

Tworzywa cementowe, mimo ponad stuletniej już historii, nadal stanowią bardzo ważny materiał budowlany. Doświadczenia z ich stosowaniem, również i te negatywne, zostały wykorzystane w kolejnych realizacjach. Burzliwy rozwój inżynierii materiałowej, zwłaszcza w ostatnich latach, stworzył nowe możliwości również w technologii tworzyw cementowych [41, 52, 54, 59, 65, 66, 76, 80, 85, 87, 89]. Przyczyniło się to do znaczącego zwiększenia zarówno wytrzymałości tworzyw cementowych, jak i trwałości ich struktury. Efekty te możliwe były do osiągnięcia dzięki modyfikacjom struktury tworzyw cementowych polegającym głównie na zastosowaniu odpowiednich domieszek chemicznych (superplastyfikatory) jak i dodatków mineralnych (pyły krzemionkowe).

Modyfikacje struktury tworzyw cementowych pozwalają głównie na redukcję wskaźnika wodnocementowego oraz porowatości. Uzyskuje się przez to mieszankę, w której znajduje się znacznie więcej cząstek aktywnych, zdolnych do tworzenia więzi strukturalnych oraz znacznie mniej porów kapilarnych, tworzących główne defekty strukturalne.

Mogłoby się wydawać, że problemy modelowania procesu zostały już rozwiązane. W literaturze znaleźć można bowiem wiele różnorodnych modeli twardnienia. W pracy przedstawiono modele: technologiczne, czasowe, strukturalne i termodynamiczne. Omówiono również pojęcie funkcji temperatury twardniejącego betonu, jak i dojrzałości betonu.

Mimo bogatych doświadczeń w zakresie modelowania można jednak dostrzec pewne braki, zwłaszcza w podejściu termodynamicznym. Braki te zainspirowały autora do głębszej analizy termodynamicznych uwarunkowań procesu twardnienia tworzyw cementowych, w którym daje się zauważyć następującą tendencję: z początku obserwowana wielkość (np. wytrzymałość na ściskanie) rośnie szybko, ale po przekroczeniu pewnego poziomu prędkość wzrostu zaczyna słabnąć i następuje stabilizacja tej wielkości. Takie "zachowanie się" badanego parametru daje się zaobserwować jednak w dość długim przedziale czasowym.

Analiza kinetyki twardnienia tworzyw cementowych pozwala na zaobserwowanie trendu logistycznego w rozwoju badanej wielkości (np. wytrzymałości na ściskanie). Trend logistyczny stosowany był dotychczas w sferze zagadnień ekonomicznych [11, 18, 19, 31 ÷ 33, 42, 56].

W pracy podjęto próbę interdyscyplinarnej analizy procesu twardnienia. Głównym zamierzeniem autora było ukazanie termodynamicznych uwarunkowań logistyki przemian strukturalnych twardniejącego tworzywa cementowego. Wyprowadzono model twardnienia tworzyw cementowych na podstawie rozważań, w których wykorzystano elementy termodynamiki statystycznej [5, 6, 7, 14, 15, 25, 37, 38, 47] oraz logistycznego prawa wzrostu [11, 18, 19, 31 \div 33, 42, 56].

Rozważania termodynamiczne uzupełniono aspektami uwarunkowań strukturalnych mających kluczowe znaczenie w procesie twardnienia tworzyw cementowych.

Wyprowadzony logistyczny model twardnienia zweryfikowano na podstawie analizy wyników badań literaturowych oraz własnych.

Zamierzeniem autora było uczynienie kolejnego kroku w dziedzinie termodynamiki procesów nierównowagowych, do których należy analizowany proces twardnienia tworzyw cementowych.

Attant begeners besetting bereat the Correction former, Attant begeners dotenticate or galaxies fordationers control prices destroy proves back, containing or principles considered providers to attact provider attact to provide mailing terrest/providers/or wavestimers records from the terrety attaction commerciple, or follogic data the records

1. TWARDNIENIE TWORZYW CEMENTOWYCH

Wymieszanie cementu i wody generuje reakcję chemiczną zwaną często hydratacją (uwodnieniem). Reakcja cementu z wodą to jednak w rzeczywistości zbiór reakcji chemicznych i procesów fizycznych. Po wymieszaniu cementu i wody zachodzą reakcje na powierzchni ziaren cementu oraz następuje rozpuszczanie się składników cementu w fazie ciekłej, a także niektórych produktów zachodzących reakcji [17, 39, 54].

Niektóre składniki cementu rozpuszczają się kongruentnie i ulegają hydratacji. Składniki inne rozpuszczają się inkongruentnie – z rozkładem, podlegając hydrolizie [17, 39, 54]. W analizowanym procesie występują także reakcje syntezy pomiędzy związkami utworzonymi w wyniku hydratacji lub hydrolizy poszczególnych składników cementu. Obserwowane jest również zjawisko twardnienia nowo utworzonych produktów.

Reakcja cementu z wodą jest procesem bardzo skomplikowanym. Nakładanie się na siebie i wzajemny wpływ reagujących z wodą różnych składników cementu komplikowany jest często aktywnością różnorodnych dodatków [39, 52, 54, $63 \div 65$, 88, 89, 96, 97]. Analizowany proces, jak widać, to nie tylko hydratacja, lecz proces bardziej złożony, skomplikowany, często nazywany twardnieniem [27, 44, 45, 46, 54, 71, 84, 86], co wydaje się słuszne i uzasadnione.

Mimo wieloletnich badań nie udało się określić jednoznacznie rodzaju i charakteru reakcji chemicznych zachodzących w czasie procesu twardnienia tworzyw cementowych [17, 39, 44, 52, 53, 54, 60, 61, $63 \div 65$].

14

1.1. Kinetyka procesu

Technologia betonu zajmuje się przemianami, które przebiegają w układzie: kruszywo, woda, cement (spoiwo), powietrze oraz ewentualnie domieszki chemiczne i dodatki mineralne. Zarówno procesy przemian zachodzące w mieszance betonowej, jak też w stwardniałym betonie, zachodzą na granicy faz. W obu przypadkach mamy do czynienia z trzema fazami: stałą, ciekłą i gazową, podlegającymi prawom termodynamiki.

16

Szybkość przemiany substratów w produkty zależy głównie od stanu energetycznego składników, struktury faz i warunków w jakich proces przebiega, głównie od temperatury i ciśnienia. Wyjaśnienie wpływu poszczególnych czynników na szybkość reakcji wymaga identyfikacji mechanizmów przemian strukturalnych.

Teoria zderzeń aktywnych $[5 \div 7, 91]$ wychodzi z założenia, że aby cząstki mogły wejść ze sobą w reakcję, muszą się najpierw zderzyć. Prowadzone badania wykazały, że nie każde zderzenie dwóch cząstek prowadzi do przemiany substratów w produkty. Badając wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznej Arrhenius $[5 \div 7, 15, 17, 91]$ stwierdził, że reakcja między zderzającymi się cząsteczkami następuje tylko wówczas, gdy mają one dostateczną energię kinetyczną. W większości reakcji następuje najpierw rozerwanie wiązań chemicznych substratów, co jest oczywiście procesem endotermicznym.

Teoria zderzeń aktywnych wychodzi z założenia, że reakcja między cząsteczkami zachodzi wówczas, gdy mają one określoną energię minimalną, tzw. energię aktywacji. Istotny wpływ na skuteczność zderzeń ma również wzajemna orientacja cząstek. Zderzające się cząstki muszą mieć nie tylko dostateczną energię, lecz również odpowiednią orientację. Uwzględnienie tego faktu spowodowało, iż do obliczeń wprowadzono współczynnik prawdopodobieństwa, czyli współczynnik steryczny, który przybiera wartości od 1 do 10⁻⁷ [15]. Również i ta modyfikacja teorii zderzeń aktywnych nie

doprowadziła do idealnej zgodności teorii z doświadczalnymi danymi kinetycznymi.

Słabe strony teorii zderzeń aktywnych wyeliminował H. Eyring [15]. Opracował nową teorię (1935 r.) zakładającą powstanie kompleksu aktywnego, tzw. teorię bezwzględnej szybkości reakcji. Kompleks aktywny, nietrwałe połaczenie substratów, jest produktem pośrednim w przebiegu reakcji chemicznej. Dopiero rozpad tego kompleksu prowadzi do utworzenia odpowiednich produktów. Powstanie aktywnego kompleksu umożliwia również wyjaśnienie wielkości energii aktywacji danej reakcji. Teoria zderzeń aktywnych prowadzi do wniosku, że energia aktywacji jest określona przez sumę energii rozerwalnych wiązań w substratach. Jeżeli jednak założy sie stopniowe powstawanie kompleksu aktywnego, będzie oczywiste, że towarzyszy temu słabnięcie wiązań pierwotnych i wzmacnianie się wiązań nowych. Przebiegają więc równocześnie dwie przeciwne reakcje, jedna zwiazana z zużyciem energii na rozerwanie wiązań w substratach, druga z uwolnieniem energii związanej z powstaniem wiązań nowych w produktach reakcji. Niekorzystny bilans energetyczny związany z rozerwaniem wiązań zostaje skompensowany przez uwolnienie energii przy powstaniu nowych wiazań [15].

Zmiany energetyczne cząstek podczas reakcji chemicznej przedstawiono schematycznie na rys. 1.1, [91].

Energia układu E_m w stanie metastabilnym musi początkowo zwiększyć się do wartości E_a (bariera energetyczna reakcji), po czym dopiero osiąga stan stabilny E_s . Wydziela się przy tym ciepło reakcji ΔE_R . Szybkość takiej przemiany zależy od liczby atomów w stanie metastabilnym (punkt m na rys. 1.1), częstotliwości drgań, z którą atomy starają się przekroczyć barierę energetyczną reakcji E_a oraz od energii aktywacji ΔE_A (potencjału termodynamicznego aktywacji).



Rys. 1.1. Zmiany energetyczne cząstek podczas reakcji [91] **Fig. 1.1.** Energy changes of particles during the reaction [91]

1.2. Struktura tworzyw cementowych

1.2.1. Uwagi ogólne

Analiza zależności cech fizykomechanicznych tworzyw cementowych od ich struktury może być prowadzona na różnych poziomach. Wyróżnia się cztery poziomy strukturalne [60]:

- ziarnowy
- II krystaliczny
- III molekularny
- IV cząstek elementarnych

Klasyczna technologia betonu opisuje jego cechy użytkowe (np. wytrzymałość) w odniesieniu do poziomu I, a więc w zależności od składu mieszanki, proporcji składników, parametrów technologicznych. Poprawa właściwości fizycznych betonu wymaga jednak poznania związków pomiędzy mikrostrukturą zaczynu (betonu) a jego wytrzymałością. Analiza składu zaczynu cementowego na poziomie II pozwala wyróżnić następujące elementy struktury [54]:

 produkty hydratacji – żele typu C – S – H o budowie warstwowej – stanowiące ponad 80 % ogółu produktów hydratacji,

- produkty hydratacji w stanie pełnokrystalicznym, np. Ca(OH)2,
- niezhydratyzowane ziarna cementu,
- wodę półzwiązaną, adsorpcyjną,
- wodę wolną, wypełniającą większe pory,
- inne składniki, jak: wolne wapno, powietrze, ziarna wypełniacza (kruszywo).

Wymienione elementy tworzą strukturę przestrzenną, w której stałe ziarna (wypełniacza, cementu) są otoczone produktami hydratacji w postaci skonsolidowanych żeli, mających charakter cząstek stałych. Cząstki te mają na ogół kształt włóknisty. Szkielet tej struktury przestrzennej wypełniają żele nieskonsolidowane, a także część produktów hydratacji o budowie amorficznej. Występujące pory wypełniają woda i powietrze.

1.2.2. Istota struktury betonu

Beton jako materiał wieloskładnikowy i wielofazowy jest układem bardzo złożonym. W czasie jego twardnienia następuje transformacja poszczególnych faz, których rola i znaczenie zmieniają się. W betonie świeżym rolę podstawową, jeśli chodzi o urabialność, odgrywają te cząstki, z którymi związane są zjawiska kapilarne, a więc ziarna piasku, cementu i pyłu, a także woda. W betonie stwardniałym największe znaczenie mają te cząstki, które są aktywne pod względem fizykochemicznym, a więc ziarna cementu, a także faza ciekła (ciecz porowa) i gazowa (wilgotne powietrze zawarte w porach betonu) rozdzielone meniskami cieczy, kontrolującymi zjawiska kapilarne. Zjawiska kapilarne występują głównie w zaczynie cementowym składającym się z faz, które nie są trwałe termodynamicznie i ulegają przemianom pod wpływem czynników zewnętrznych. Skład fazowy zaczynu ma więc poważny wpływ na szybkość procesów destrukcyjnych, związanych integralnie ze strukturą porowatości. Porowatość zaczynu zależy przede wszystkim od wskaźnika w/c.

Jak wiadomo, do pełnej hydratacji cementu potrzeba około 20% wody, co odpowiada wskaźnikowi w/c = 0,25, a wynosi on znacznie więcej. Nadmiar wody wpływa na udział dużych porów kapilarnych. Udział tych porów, początkowo bardzo znaczny, maleje w miarę postępu hydratacji. Pory wypełniają się produktami hydratacji i wzrasta udział porów molekularnych (żelowych), typowych dla fazy C - S - H.

W wytworzonej strukturze szczególną rolę odgrywają pory żelowe i kapilarne [54, 60], które różnią się rozmiarami. Pory żelowe stanowią ok. 28% całkowitej objętości żelu [71]. W miarę postępu procesu hydratacji objętość porów żelowych wzrasta, natomiast objętość porów kapilarnych maleje.

Związana chemicznie, w produktach hydratacji, woda charakteryzuje się wysoką energią wiązania. Pozostaje ona w bezpośrednim związku z wytrzymałością i odkształcalnością jako że stanowi istotny składnik struktury. Woda ta nazywa się również wodą hydratacyjną [54].

Wielkie zasługi w zakresie poznania struktury betonu położył T. C. Powers. Przedstawił on żel cementowy jako substancję stałą, zajmującą 2,06 razy większą objętość aniżeli tworzący go cement. Porowatość określił, jak podano już wcześniej, na 28 %, a średnią wielkość porów na 1,8 x 10⁻⁹ m. Schemat ideowy mikrostruktury zaczynu cementowego przedstawiono na rys. 1.2 [71].



- Rys. 1.2. Schemat ideowy modelu mikrostruktury zaczynu cementowego opracowanego przez T. C. Powersa [71]
- Fig.1.2. Conceptional scheme of the cement paste microstructure model developed by T.C. Powers [71]

Model Powersa zakładał, że cząstki koloidalne C – S – H składają się z dwóch, trzech warstw, rozmieszczonych przypadkowo i powiązanych razem siłami powierzchniowymi, podobnymi do sił występujących w materiałach ilastych. Para wodna może wchodzić w przestrzenie między cząstkami, w związku z tym można ją stosować do pomiaru powierzchni właściwej. Woda międzywarstwowa uchodzi nieodwracalnie podczas pierwszego intensywnego suszenia. Model fazy C – S – H według T. C. Powersa przedstawiono na podstawie [54] na rys. 1.3.



Warstwy C - S - H

000

xXx

Woda zaadsorbowana na powierzchniach

Woda międzywarstwowa

C Pory kapilarne

Rys. 1.3. Model mikrostruktury zaczynu cementowego (fazy C - S - H) wg T. C. Powersa [54] **Fig.1.3.** The cement paste microstructure model (phases C-S-H), according to T.C. Powers [54]

Prace nad mikrostrukturą zaczynu cementowego prowadzili również R. F. Feldman i P. J. Sereda, F. H. Wittmann, a także R. Kondo i M. Daimon

21

oraz G. J. Verbeck i R. A. Helmuth. Omówienie wyników ich badań i spostrzeżeń, nawiązujących zresztą do modelu T. C. Powersa, znaleźć można w pracy [54].

1.2.3. Teoria strukturalna betonu

W prowadzonych badaniach G. J. Gorczakow [29, 30] podejmował próby znalezienia ilościowych związków pomiędzy cechami betonu a jego strukturą. Charakterystyczną cechą takiego podejścia jest uzależnienie cech mieszanki betonowej oraz betonu stwardniałego od: objętości koncentracji kamienia cementowego, wskaźnika wodnocementowego i stopnia hydratacji cementu. Oznacza to bowiem możliwość analizy właściwości mechanicznych betonu w zależności od parametrów technologicznych na różnych etapach przemian strukturalnych. G. J. Gorczakow nie podaje jednak takich zależności. Proponuje natomiast porowatość kapilarną jako wielkość kryterialną do prognozowania mrozoodporności betonu [29].

Autorstwo teorii strukturalnej betonu można przypisać J. Mikosiowi, który sformułował zależności pomiędzy właściwościami betonu a strukturą jego porowatości [60, 61]. Wprowadzony przez J. Mikosia do technologii betonu współczynnik struktury porowatości Ep określa wzór [60, 61]:

$$\varepsilon_{p} = \frac{Vp_{2}}{Vp_{0} + Vp_{1} + Vp_{2}},$$
 (1.1)

- gdzie: Vp_2 objętość porów żelowych (molekularnych),
 - Vp₁ objętość porów kapilarnych,
 - Vp₀ objętość porów powietrznych w mieszance betonowej.

Współczynnik ε_p jest wartością niemianowaną i zmienia się w przedziale <0, 1>. Wartość współczynnika wynosi 1, gdy $Vp_0 = 0$ i $Vp_1 = 0$. Przypadek ten może wystąpić wówczas, gdy mieszanka betonowa jest w pełni szczelna oraz gdy nastąpiła pełna hydratacja cementu, a pory molekularne Vp_2 zajęły miejsce

po kapilarnych Vp₁. Przy obecnie dostępnych sposobach doboru składu i sposobach zagęszczania osiągnięcie $\epsilon_p = 1$ nie jest możliwe.

Wartość współczynnika $\varepsilon_p=0$, gdy objętość porów molekularnych, związanych z żelem cementowym $Vp_2 = 0$, co ma miejsce wówczas, gdy proces twardnienia jeszcze się nie rozpoczął.

Współczynnik struktury porowatości Ep ma sens fizykalny, gdyż informuje o stopniu przemian wyrażonych strukturą porowatości, która tworzy się w czasie twardnienia betonu. Stosowany powszechnie stopień hydratacji, ujmując samą tylko przemianę, nie uwzględnia jej warunków i konsekwencji. Hydratacja bowiem może się odbywać w warunkach nadmiaru wody (większa objętość porów kapilarnych) bądź jej niedoboru (ziarna cementu niezhydratyzowanego). Wówczas zupełnie inna będzie struktura porowatości, a tym samym inne będą właściwości uzyskanego betonu. Współczynnik struktury porowatości określa nie tylko stopień przebudowy struktury betonu poprzez przyrost porów molekularnych ale uwzględnia porowatość wynikającą ze składu i sposobu zagęszczania mieszanki betonowej.

1.2.4. Defekty struktury betonu

Twardnieniu betonu oprócz zmian struktury porowatości towarzyszą **zjawiska przenoszenia masy (wilgoci) i energii (ciepła)** [1, 2, 4, 12, 23, 44, 50, 51, 58, 83, 84, 86, 88, 93, 95, 98]. Procesy te, wywołujące w twardniejącym betonie nierównomierne zmiany objętościowe, stanowią częstą przyczynę tworzenia się pierwszych rys i pęknięć konstrukcji już w fazie jej realizacji [23, 44, 88, 93, 95].

Na skutek niejednorodności materiału (ziarna wypełniacza) w kurczącym się żelu cementowym powstają lokalne naprężenia skurczowe rozciągające, wywołane oddziaływaniem wewnętrznych więzów tworzących się na styku z ziarnami stałymi wypełniacza [65, 94, 99]. W przypadku ściskania następuje przemieszczanie się materiału i naprężenia wyrównują się. W przypadku

rozciągania natomiast następuje koncentracja nabrężeń w sąsiedztwie rysy i zniszczenie. Znaczna różnica między wytrzymałościa betonu na ściskanie i na rozciąganie wypływa z tego odmiennego mechanizmu [72]. W pierwszym przypadku decyduje efekt sumaryczny, tj. wytrzymałość średnia, w drugim zaś następuje efekt "łańcuchowy" i decyduje wytrzymałość najsłabszego ogniwa wytrzymałość lokalna. Zjawiska te powodują, że rzeczywista wytrzymałość materiału jest setki razy niższa od wytrzymałości teoretycznej, wynikającej z kohezji molekularnej, określonej przez A. M. Neville'a [63÷65] wartościa rzędu 10,5 GN/m². Już w roku 1920 A. Griffith [26, 36, 67] jako pierwszy zwrócił uwagę na rolę mikropęknięć jako ważnego czynnika obniżającego odporność na pękanie materiałów kruchych. Występujące w materiale kruchym mikropęknięcia zaczynają się rozprzestrzeniać, wywołując zniszczenie w momencie, gdy naprężenia wzrosną do określonego poziomu krytycznego, a siłą napędową procesu jest obniżenie ogólnej energii układu. Energia ta jest sumą energii sprężystej, zmagazynowanej w naprężonym materiale oraz energii powierzchniowej rozwijającego się pękniecia [26, 36, 67].

Obszerną analizę przydatności teorii Griffitha oraz mechaniki niszczenia do tworzyw cementowych przeprowadził Mindess S. [62]. Autor przedstawił w pracy [62] fenomenologiczne aspekty procesu zniszczenia, stosując opis makrostrukturalny do betonu, natomiast opis mikrostrukturalny do zaczynu cementowego. Przedstawił również trudności związane ze stosowaniem do tych materiałów teorii Griffitha. Stwierdził ponadto, że wyników badań małych próbek nie można wykorzystać do sformułowania jednoznacznego kryterium pękania w założeniach liniowej mechaniki zniszczenia.

Zagadnienia te analizował również K. Flaga [24]. Autor zwrócił uwagę na współzależność między zjawiskami zachodzącymi w strukturze betonu na poziomie "mikro" i "submikro" a cechami wytrzymałościowymi betonu badanymi w skali makro. Na obecnym etapie rozwoju mechaniki betonu opis fenomenologiczny lub probabilistyczny przyjętego modelu betonu jest niekompletny [24]. Udanej próby aplikacji teorii Griffitha do analizy związków ilościowych pomiędzy parametrami struktury betonów ciężkich a ich właściwościami wytrzymałościowymi dokonał Z. Rawicki [76].

Wnikliwej analizy problemów dotyczących aplikacji teorii Griffitha dokonali ostatnio A. M. Brandt, J. Kasperkiewicz i M. A. Glinicki w pracy [10]. Głównym celem autorów [10] było uzyskanie wiarygodnych metod określania kruchości i odporności na pękanie różnych tworzyw cementowych. Metody te mogą stanowić podstawę zaleceń normatywnych przy projektowaniu trwałych konstrukcji [10].

1.3. Modelowanie procesu twardnienia

Najczęściej stosowanym w praktyce budowlanej tworzywem cementowym jest oczywiście beton. Otrzymuje się go, jak powszechnie wiadomo, w wyniku procesu twardnienia zaczynu cementowego (mieszanina cementu i wody), często rozrzedzonego porami powietrznymi; wypełniającego przestrzenie między ziarnami wypełniacza (kruszywo).

Za najważniejszą cechę betonu przyjmuje się jego wytrzymałość na ściskanie [13, 39, 53, 63 \div 65] ściśle związaną z właściwymi proporcjami składników (cement, woda, wypełniacz) oraz objętością porów powietrznych. Ilości poszczególnych składników betonu powinny być tak dobrane, aby mieszanka betonowa była odpowiednio urabialna, a stwardniały beton miał odpowiednią wytrzymałość przy uwzględnieniu warunków wykonawstwa (np. możliwość wprowadzenia porów powietrznych), [13, 39, 53, 63 \div 65, 81].

W projektowaniu konstrukcji jako miarodajną przyjmuje się wytrzymałość betonu po 28 dniach jego twardnienia w określonych warunkach. Często jednak zachodzi potrzeba znajomości wytrzymałości betonu po krótszym lub dłuższym niż 28 dni czasie twardnienia. Pojawia się więc potrzeba odpowiedniego modelowania procesu twardnienia.

1.3.1. Modele technologiczne

Wymagania w zakresie odpowiedniej wytrzymałości betonu po 28 dniach jego twardnienia zainicjowały badania zmierzające do opracowania metod projektowania jego składu. Przyjmowano, że wytrzymałość betonu jest przede wszystkim funkcją szczelności zaczynu cementowego po stwardnieniu. Szczelność stwardniałego betonu musi być zatem ściśle związana z zawartością cementu, wody i powietrza. Uwzględniając ten fakt René Féret w 1896 r. podał wzór w postaci [65]:

$$R_{28} = K \left(\frac{V_c}{V_c + V_w + V_a} \right)^2,$$
(1.2)

gdzie: R₂₈ - wytrzymałość po 28 dniach twardnienia,

 V_c , V_w , V_a – absolutne objętości cementu, wody i powietrza, K – stała doświadczalna.

Przyjmowano również, że wytrzymałość całkowicie zagęszczonego betonu jest odwrotnie proporcjonalna do wskaźnika wodnocementowego. Zależność ta została podana przez regułę Duffa Abramsa w 1919 r., której matematyczny zapis przedstawia wzór [65]:

$$R_{28} = \frac{K_1}{(K_2)^{\omega}},$$
 (1.3)

gdzie: R₂₈ - wytrzymałość po 28 dniach twardnienia.

 K_1, K_2 – stałe doświadczalne,

 $\omega = \frac{w}{c}$ - wskaźnik wodnocementowy.

Najprostszą postać związku pomiędzy składem betonu a jego wytrzymałością podał J. Bolomey w 1925 r. [39, 53]:

$$R_{28} = A \left(\frac{1}{\omega} - 0.5 \right), \tag{1.4}$$

gdzie: R28 - wytrzymałość po 28 dniach twardnienia,

A - stała doświadczalna,

ω – wskaźnik wodnocementowy.

Obszerne rozważania dotyczące wytrzymałości betonu na ściskanie, jako najważniejszej cechy betonu, przedstawiono w pracy [13].

Należy podkreślić, że przedstawione wzory odnoszą się tylko do betonów nie zawierających dodatków. Stosowane ostatnio bardzo często superplastyfikatory a także mikrowypełniacze powodują, że wzory Abramsa, Fereta czy też Bolomeya nie stanowią dobrego narzędzia do przewidywania wytrzymałości BWW. Próby dostosowania wzoru Fereta do BWW dokonali autorzy pracy [26], którzy uzyskali dobrą zgodność wyników doświadczalnych z wytrzymałością obliczeniową. Mimo tych rezultatów autorzy pracy [26] uważają, że klasyczny wzór Fereta nie stanowi dobrego modelu do przewidywania wytrzymałości BWW, ponieważ nie pozwala na jawne uwzględnienie klasy cementu oraz ilości i typu mikrowypełniacza.

Adaptacji wzoru Fereta do obliczania wytrzymałości BWW dokonał F. de Larrard [57]. Opracowany przez niego wzór był przedmiotem analiz autorów pracy [26], którzy stwierdzili, że w projektowaniu BWW nie jest możliwe bezpośrednie wykorzystanie doświadczeń zagranicznych. Ze względu na stosowanie krajowych cementów, kruszyw, mikrowypełniaczy i upłynniaczy konieczne są badania własne, gwarantujące uzyskanie odpowiednich rezultatów [26].

1.3.2. Modele czasowe

Podejmowano również badania mające na celu identyfikację wytrzymałości tworzyw cementowych po n dniach twardnienia. Dominowały pomiary po 1, 3, 7, 14, 28, 90 dniach twardnienia. Są to jednak terminy konwencjonalne, nie związane z konkretnymi fazami procesów strukturotwórczych [13].

Wytrzymałości betonu po 28 dniach twardnienia mają w praktyce mniejsze znaczenie. Jedynie wytrzymałość 90–dniowa ma istotniejsze znaczenie [67], zwłaszcza w budownictwie wodnym, fundamentowym [13]. Przyjmuje się w przybliżeniu [13]:

$$R_{90} = 1,25 R_{28}, \tag{1.5}$$

gdzie: R₉₀ – wytrzymałość betonu po 90 dniach twardnienia,

R₂₈ - wytrzymałość betonu po 28 dniach twardnienia.

Według O. Grafa [34]:

$$\mathbf{R}_{45} = 1,05 \div 1,15 \; \mathbf{R}_{28},\tag{1.6}$$

$$R_{180} = 1,15 \div 1,50 R_{28},\tag{1.7}$$

gdzie: R₄₅, R₁₈₀ - oznaczają odpowiednio wytrzymałość betonu,

po 45 i 180 dniach twardnienia.

Przyrost wytrzymałości betonu po 28 dniach zależy od rodzaju cementu i jego składu. Duży wpływ ma także temperatura betonu w pierwszych trzech dniach twardnienia [39, 63, 64, 65]. Im jest ona niższa, tym większy jest przyrost wytrzymałości po 28 dniach. Przybliżoną wytrzymałość betonu po n dniach można obliczyć z zależności [39]:

$$R_n = R_{28}[1 + (n - 28)\alpha], \qquad (1.8)$$

gdzie: $n - czas w dniach (n \le 90 dni)$,

- α współczynnik zależny od rodzaju cementu i jego klasy,
- $\alpha = 0,004 \text{cementy hutnicze},$
- $\alpha = 0,002 \text{cement portlandzki 25 i 35},$
- $\alpha = 0,001 \text{cement portlandzki } 40 \text{ (i wyżej) oraz cementy}$

szybkotwardniejące.

Wytrzymałość końcowa betonu nadal jest przedmiotem dociekań. Jak jednak stwierdza P. Witakowski [95], nie ma ona znaczenia rozstrzygającego, ponieważ ewentualny błąd wynikający z jej niewłaściwego przyjęcią wpływa na wyniki dla bardzo odległych czasów. Dla analizy konstrukcji nie ma to więc istotnego znaczenia. Wytrzymałość końcową betonu można przedstawić następującą zależnością [95]:

$$\lim_{t \to \infty} \mathbf{R}_t = \mathbf{a} \, \mathbf{R}_{28} \tag{1.9}$$

Współczynnik a występujący w równaniu (1.9) zdefiniowany jest zależnością:

$$\mathbf{a} = \lim_{t \to \infty} \mathbf{k},\tag{1.10}$$

gdzie: $k = R_t/R_{28}$.

Współczynnik k dla betonów zwykłych, charakteryzujących się wytrzymałościami 28–dniowymi 15 ÷ 25 MPa, można wyznaczyć ze wzoru podanego przez I. P. Aleksandrina [3]:

$$k = \frac{\lg t}{\lg 28},\tag{1.11}$$

gdzie t-wiek betonu w dniach.

Wartość współczynnika a występującego we wzorze (1.9) zależy w sposób istotny od rodzaju zastosowanego spoiwa. Na podstawie wyników badań przedstawionych w pracach [13, 77] można stwierdzić, że:

- $a = 1,5 \div 2,0$ dla cementów wolnotwardniejących,
- $a = 1,2 \div 1,5$ dla cementów zwykłych,
- a = 1,2 dla cementów szybkotwardniejących.

Przy szacowaniu współczynnika a ograniczono się jednak do maksymalnych czasów obserwacji, nie przekraczających pięciu lat. Ograniczenie to, jak się wydaje, ma racjonalne uzasadnienie w praktyce chociażby ze względu na procesy starzenia zachodzące w konstrukcjach z betonu [17]. Bardzo duży wpływ na proces twardnienia a tym samym na wartość współczynnika k mają warunki, w jakich proces ten się odbywa. Według A. Hummla [13] już po 730 dobach twardnienia betonu w różnych warunkach daje się zaobserwować istotne różnice w postępie procesu twardnienia. Współczynnik k dla betonu twardniejącego w powietrzu jest o ponad 25% niższy w porównaniu ze współczynnikiem k określonym dla betonu twardniejącego w wodzie. Warunki, w jakich przebiega proces twardnienia betonu, wpływają znacząco na kinetykę tego procesu [13, 99]. Kluczowe znaczenie ma tutaj bowiem wymiana ciepła i wilgoci na powierzchniach granicznych [9, 43, 48, 50, 70, 82, 98]. Teza ta znalazła również potwierdzenie w badaniach własnych autora niniejszej pracy. Wyniki tych badań zaprezentowano na rys. 1.4.

Analiza wyników badań przedstawionych na rys. 1.4 pozwala na stwierdzenie, że deficyt wody w sposób znaczący spowalnia twardnienie betonu, a zlikwidowanie efektu deficytu wody jest procesem długotrwałym.



Rys. 1.4. Rozwój wytrzymałości betonu zwykłego twardniejącego w różnych warunkach w czasie sprowadzonym (równanie (1.21)), (badania własne – opis w tekście)

Warunki laboratoryjne określone na rys. 1.4 oznaczają twardnienie betonu w temperaturze + 25 °C przy zastosowaniu hydroizolacji.

Warunki specjalne A oznaczają obróbkę termiczną próbek betonowych bez hydroizolacji w powietrzu o temperaturze + 75 °C.

Warunki specjalne B oznaczają kąpiel wodną próbek przy temperaturze wody + 25 °C przez 68 godzin, a następnie twardnienie w warunkach hydroizolowanych w temperaturze + 25 °C (warunki laboratoryjne).

Warunki specjalne C oznaczają twardnienie w warunkach hydroizolowanych w temperaturze + 25 °C (warunki laboratoryjne).

Fig. 1.4. Development of plain concrete strength. Hardening in different conditions in the reduced time (equation 2.67) (Author's vown reserch – description in the text)

1.3.3. Funkcja temperatury

Obserwowany wyraźny wpływ temperatury na kinetykę procesu twardnienia powodował, że klasyczne modele czasowe miały ograniczone znaczenie. Wpływ temperatury na szybkość procesów strukturotwórczych w twardniejącym betonie można opisać tzw. funkcją temperatury f (T), która została wprowadzona do technologii betonu w 1956 r. na sympozjum RILEM w Kopenhadze [74, 75]. Funkcja temperatury f (T) określona jest stosunkiem szybkości reakcji fizykochemicznych w twardniejącym w temperaturze T betonie do szybkości tych reakcji w temperaturze T_a . W literaturze znaleźć można wiele różnych postaci funkcji temperatury f (T) [13, 17, 23, 25, 44, 74, 75, 93, 95].

Procesy uzależnione od dostarczania energii aktywacji zwane są procesami aktywowanymi cieplnie. Arrhenius wykazał doświadczalnie, że szybkość przebiegu procesu aktywowanego cieplnie wyraża się zależnością [6, 7, 14, 44]:

$$K_{\rm T} = A \exp\left(-\Delta E_{\rm A}/RT\right), \qquad (1.12)$$

gdzie: K_T – stała szybkości reakcji zależna od temperatury [-],

 ΔE_A - energia aktywacji [J/mol],

- R uniwersalna stała gazowa R = $8,31441 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$,
- T temperatura bezwzględna [K],
- A czynnik przedwykładniczy.

Ze względu na wykładniczy charakter zależności (1.12) już przy małym podwyższeniu temperatury może znacznie wzrosnąć szybkość reakcji.

Wykorzystując równanie Arrheniusa (1.12) możemy zapisać wyrażenia określające stałe szybkości reakcji w temperaturze T oraz w temperaturze T_a:

$$K_{\rm T} = A \exp\left(-\Delta E_{\rm A}/RT\right) \tag{1.13}$$

$$K_{T_a} = A \exp\left(-\Delta E_A / R T_a\right) \tag{1.14}$$

Jeżeli równania (1.13) i (1.14) podzielimy stronami przez siebie, to otrzymamy:

$$\frac{K_{T}}{K_{T_{a}}} = \frac{\exp(-\Delta E_{A}/RT)}{\exp(-\Delta E_{A}/RT_{a})} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{A}}{RT} + \frac{\Delta E_{A}}{RT_{a}}\right) =$$

$$= \exp\left[-\frac{\Delta E_{A}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{a}}\right)\right] = f(T)$$
(1.15)

Z równania (1.15) wynika, że można wyrazić stałą szybkości procesu twardnienia w temperaturze T w zależności od tej szybkości w temperaturze odniesienia T_a :

$$K_{T} = K_{T_{a}} \exp\left[-\frac{\Delta E_{A}}{R} \left(\frac{T_{a} - T}{T_{a}T}\right)\right]$$
(1.16)

Iloraz stałych szybkości reakcji w temperaturze T i T_a określony równaniem (1.15) przedstawia dyskutowaną w literaturze [13, 17, 23, 25, 44, 53] ogólną postać funkcji temperatury f (T) twardniejącego betonu, zależną od energii aktywacji ΔE_A (rys. 1.1) procesu twardnienia (przemian strukturalnych).

Czas twardnienia betonu w temperaturze odniesienia, równoważny z uwagi na rozwój wytrzymałości na ściskanie z czasem twardnienia w temperaturze T(t), można wyznaczyć z zależności:

$$\int_{0}^{t} K_{T(s)} ds = \int_{0}^{t_{a}} K_{T_{a}} ds$$
(1.17)

Jeżeli do wzoru (1.17) wstawimy zależność (1.14), to otrzymamy:

$$\int_{0}^{1} K_{T(s)} ds = K_{T_a} t_a$$
(1.18)

Rozwiązując równanie (1.18) z uwagi na ta otrzymamy:

 $R = A \ln (t_a) - B,$

(1.22)

$$t_{a} = \frac{\int_{0}^{t} K_{T(s)} ds}{K_{T_{a}}}$$

Uwzględniając szczegółową postać funkcji K_T przedstawionej wzorem (1.16) otrzymamy:

$$= \frac{K_{T_a} \int_{0}^{t} \exp \frac{\Delta E_A}{R} \left[\frac{T_{(s)} - T_a}{T_{(s)} T_a} \right] ds}{K_T}, \qquad (1.20)$$

(1.19)

a po uproszczeniu:

$$t_{a} = \int_{0}^{t} exp\left[\frac{\Delta E_{A}}{R}\left(\frac{T_{(s)} - T_{a}}{T_{(s)}T_{a}}\right)\right] ds \qquad (1.21)$$

Czas t_a określony równaniem (1.21) nazywany jest czasem równoważnym, sprowadzonym lub ekwiwalentnym [14, 15, 25, 58].

Energia aktywacji ΔE_A jest ważnym parametrem charakteryzującym wpływ temperatury na kinetykę procesu twardnienia tworzyw cementowych. Sposoby jej doświadczalnego wyznaczania podano w pracach [5 ÷ 7, 14, 90]. Wartość energii ΔE_A wyznaczone dla betonów zwykłych wykonanych z wykorzystaniem różnych cementów znaleźć można w pracy [44]. Wartości energii aktywacji betonów zwykłych oraz modyfikowanych różnymi dodatkami, wyznaczone na podstawie badań własnych autora, można znaleźć w pracach [83 ÷ 85, 88].

Wyniki badań rozwoju wytrzymałości na ściskanie różnych betonów twardniejących w warunkach hydroizolowanych w różnych temperaturach w odniesieniu do czasu ta, określonego wzorem (1.21), przy przyjęciu wyznaczonych wcześniej wartości parametrów ΔE_K przedstawiono w pracach [44, 88]. Analiza regresyjna wykazała, że wyniki badań rozwoju wytrzymałości dobrze opisują zależności funkcyjne o ogólnej postaci: gdzie: R – wytrzymałość na ściskanie, t_a – czas sprowadzony (1.21), A, B – stałe doświadczalne.

Stwierdzono, że współczynniki korelacji wyników badań zamieszczonych w pracy [88] z wartościami uzyskanymi na podstawie odpowiednich równań (o ogólnej postaci (1.22)) są bliskie jedności.

Warto zwrócić uwagę, że równanie (1.22) przedstawia liniową zależność wytrzymałości na ściskanie w funkcji naturalnego logarytmu czasu sprowadzonego (t_a) .

1.3.4. Dojrzałość betonu

Obserwacje poczynione przez wielu badaczy wykazały, że wytrzymałość betonu rośnie z postępem hydratacji cementu, a szybkość hydratacji cementu rośnie wraz ze wzrostem temperatury [13, 23, 25, 39, 40, 44, 46, 53, 60, 61, $63 \div 65$, 74, 75, 88]. Fakt ten sugeruje, aby wyrażać wytrzymałość betonu jako funkcję sumy iloczynów czasu i temperatury [53, 64, 65]. Suma iloczynów czasu i temperatury twardnienia, nazywana dojrzałością betonu, może być przedstawiona równaniem [53, 65]:

$$D = \sum_{i=1}^{n} \Delta t_i \times T_i$$
(1.23)

Dojrzałość betonu jest mierzona w stopniogodzinach lub stopniodniach.

Liczne wyniki badań zamieszczone w pracach [64, 65] pokazały, że zależność wytrzymałości betonu na ściskanie i rozciąganie od logarytmu dojrzałości jest liniowa. Podobny wniosek można wyciągnąć analizując wyniki badań wytrzymałości betonu na ściskanie w funkcji dojrzałości prezentowane w pracy [53] oraz w pracy autora [88].

34

Ogólną postać zależności pomiędzy dojrzałością betonu a jego wytrzymałością można przedstawić następująco:

$$\mathbf{R} = \mathbf{A} \log \mathbf{D} - \mathbf{B},\tag{1.24}$$

gdzie: R – wytrzymałość betonu,

- D dojrzałość betonu,
- A, B stałe doświadczalne.

Stwierdzono, że współczynnik korelacji wyników badań zamieszczonych w pracy [88] z wartościami uzyskanymi na podstawie odpowiednich równań (o ogólnej postaci (1.24)) są bliskie jedności.

Warto zwrócić uwagę, że z matematycznego punktu widzenia zależności (1.22) i (1.24) w ogólnych swych postaciach są identyczne. Oznacza to, że istnieje ścisły związek pomiędzy dojrzałością betonu a sprowadzonym czasem jego twardnienia. Obydwa te parametry informują, w różny jednak sposób, o zaawansowaniu procesów strukturotwórczych w twardniejącym betonie.

1.3.5. Modele strukturalne

Opracowany przez T. C. Powersa [71] model mikrostruktury zaczynu cementowego, opisany w podrozdziale 1.2.2, pozwolił na powiązanie wytrzymałości zaczynu z zawartością żelu cementowego.

Stosunek objętości żelu do przestrzeni międzyziarnowej przedstawił T. C. Powers następująco [54, 65]:

$$= \frac{V_{\text{żel}}}{V_{\text{żel}} + V_{\text{kap}}},$$
 (1.25)

gdzie: V_{zel} – objętość żelu,

 V_{kap} – objętość kapilar.

Wytrzymałość betonu na ściskanie badana przez T. C. Powersa [54, 65] jest określona zależnością:

$$\mathbf{R} = \mathbf{f}_{0}^{0} \mathbf{r}^{n}, \qquad (1.26)$$

gdzie: f_c^o – wewnętrzna wytrzymałość żelu,

n – stała doświadczalna.

Na podstawie rzeczywistej zależności między wytrzymałością zaprawy na ściskanie i parametrem r, określonym równaniem (1.25), można zauważyć, że wyniki badań L. J. M. Nellisena cytowane w pracy [65] są dobrze skorelowane z krzywą o równaniu:

$$R = 234r^3$$
 (1.27)

Warto podkreślić, że w koncepcji T. C. Powersa porowatość żelowa zaliczona jest do objętości żelu, utworzonego przez fazę C - S - H [54].

Z równania (1.25) wynika także, że o wytrzymałości betonu, zdefiniowanej równaniem (1.26), decyduje również porowatość kapilarna.

Zależność między porowatością a właściwościami materiałów porowatych analizowana była przez wielu badaczy. Wyniki ich obserwacji są wnikliwie analizowane w pracach [44, 54, 63÷65, 80]. Wpływ objętości porów na wytrzymałość materiału porowatego, w tym również tworzywa cementowego, może być przedstawiony za pomocą ogólnej zależności [54, 65, 80]:

$$R = R_o(1-p)^A$$
, (1.28)

gdzie: p - porowatość materiału,

 R_o – wytrzymałość materiału o porowatości p = 0,

A – współczynnik doświadczalny zależny od rodzaju materiału
 i charakteru jego porowatej struktury.

Wyniki obserwacji A. Auskerna, dyskutowane w pracy [80], pozwoliły określić graniczną wytrzymałość na ściskanie hipotetycznego zaczynu cementowego o porowatości równej zeru. Wytrzymałość tę uzyskano na podstawie ekstrapolacji wyników doświadczeń obejmujących zaczyny o porowatościach całkowitych od 20 do 45%. Wartość tej wytrzymałości oszacowana została na $R_o \equiv 840$ MPa [80]. Analiza wyników badań D. M. Roya i G. R. Goudy, analizowanych w pracy [65], pozwoliła również na oszacowanie wartości R_o dla zaczynów cementowych. Na podstawie ekstrapolacji wyników doświadczeń, obejmujących zaczyny cementowe, prasowane w różnych warunkach ciśnienia i temperatury, wartość $R_o \equiv 740$ MPa.

Ogólna porowatość nie jest wystarczającym parametrem do określenia wytrzymałości tworzyw cementowych. Wytrzymałość ta zależy także od struktury porów, a także od morfologii fazy stałej. Dobra zgodność wyników badań z obliczeniami wytrzymałości tworzywa cementowego jako funkcji jego porowatości wynika, jak przypuszcza W. Kurdowski [54], z korelacji, która występuje pomiędzy parametrami struktury tworzywa a ogólną jego porowatością.

Interesujące wyniki badań zależności wytrzymałości tworzyw cementowych od współczynnika porowatości \mathcal{E}_p (por. wzór (1.1)) znależć można w pracach J. Mikosia [60, 61], którego obserwacje i analizy doprowadziły do uzyskania następującej zależności:

$$\mathbf{R}_{i} = \mathcal{E}_{p} \mathbf{R}_{o}, \qquad (1.29)$$

gdzie: R_t – wytrzymałość tworzywa cementowego na danym etapie rozwoju struktury [MPa],

- Ro- teoretyczna wytrzymałość tworzywa cementowego
 - dla $\mathcal{E}_p = 1$, [MPa],

 \mathcal{E}_p – współczynnik porowatości struktury tworzywa (wzór 1.1).

Wytrzymałość teoretyczna R_o, występująca we wzorach (1.29) i (1.30), określa maksymalną wytrzymałość tworzywa cementowego, wykonywanego w ogólności z określonego cementu i wypełniacza, przy pełnej hydratacji cementu, zerowej porowatości kapilarnej oraz zerowej zawartości porów powietrznych ($\mathcal{E}_p = 1$). Parametr R_o reprezentuje sobą wielkość oddziaływań międzycząsteczkowych w badanym tworzywie z uwzględnieniem defektów struktury na poziomie III (molekularnym – defekty kryształów, pory żelowe) [60, 61].

Współczynnik porowatości \mathcal{E}_p , zdefiniowany równaniem (1.1), określa strukturę defektów tworzywa cementowego na poziomie I (ziarnowym) oraz II (krystalicznym) [60, 61].

Próby uogólnienia modelu J. Mikosia (wzór 1.29) podejmował autor w pracach [83, 84, 85, 88]. Analiza wyników badań różnych tworzyw cementowych (niemodyfikowanych oraz modyfikowanych) pozwoliła na określenie, metodami regresji wielokrotnej, matematycznego modelu zależności wytrzymałości betonu na ściskanie od współczynnika porowatości jego struktury w postaci:

$$\mathbf{R}_{t} = \mathbf{R}_{o} \boldsymbol{\mathcal{E}}_{p}^{f} \exp\left[g\left(1-\boldsymbol{\mathcal{E}}_{p}\right)\right], \qquad (1.30)$$

gdzie: f, g – parametry kinetyczne, określane doświadczalnie, zależne od rodzaju mieszanki betonowej.

Ogólna budowa wzoru (1.30) nawiązuje do koncepcji J. Mikosia [60, 61] opisu wytrzymałości betonu w funkcji współczynnika porowatości, jak i modelu materiału ceramicznego podanego przez R. M. Spriggsa i T. Vasilosa [79]. Część eksponencjalna wzoru (1.30) – w myśl założeń podanych w pracy [79] – wyraża wpływ wielkości ziarna, a więc i struktury porów, na wytrzymałość tworzywa. W tym miejscu warto zaznaczyć, że dla betonów niemodyfikowanych, analizowanych w pracach [83, 84, 85, 88], parametry f i g występujące w równaniu (1.30) wynoszą:

$$f = 1,117 \equiv 1, \tag{1.30.1}$$

$$g = 0,078 \equiv 0, \tag{1.30.2}$$

co oznacza, że równanie (1.30), podane przez autora [83, 84, 85, 88], upraszcza się do postaci określonej równaniem (1.29), wyprowadzonym przez J. Mikosia [60, 61].

1.3.6. Modele termodynamiczne

Jeżeli założymy, że tuż po wymieszaniu składników zaczynu (betonu) w każdej elementarnej jednostce objętości znajduje się n_o cząstek (elektronów, atomów, jonów, cząsteczek), pomiędzy którymi mogą zaistnieć siły wzajemnego oddziaływania, odpowiedzialne za tworzenie się więzi strukturalnych, to liczba cząstek wstępujących we wzajemne oddziaływanie zależy od całkowitej liczby cząstek n_o, czasu trwania procesu t oraz od stanu energetycznego każdej cząstki. K. Flaga [25] oraz autorzy pracy [27] stan energetyczny cząstki definiują jako stopień jej ruchliwości φ , przez który rozumieją wielkość równą odwrotności czasu "osiadłego" życia cząstki θ , w ciągu którego rozpatrywana cząstka znajduje się w danym punkcie przestrzeni.

Zgodnie z klasycznym rozkładem Maxwella i Boltzmana [53, 72] względna ilość cząstek, które w danych warunkach dokonują przejścia w jednostce czasu, jest proporcjonalna do wyrażenia:

$\exp(-\Delta U/kT) \tag{1.31}$

Wynika stąd, że ruchliwość cząstki φ , równoważna z ilością jej przejść z jednego do drugiego punktu przestrzeni, może być określona zależnością [25]:

$$\varphi = \frac{1}{\theta} = \mathbf{K}_{1} \cdot \exp(-\Delta \mathbf{U}/\mathbf{kT}), \qquad (1.32)$$

gdzie: K1 - współczynnik proporcjonalności,

- ΔU bariera potencjału [J],
- k stała termodynamiczna Boltzmana; k = $1,380662 \cdot 10^{-23}$ JK⁻¹,
- T temperatura bezwzględna [K].

Przy nieistnieniu barier potencjału ($\Delta U=0$) liczba przejść cząstek w jednej sekundzie równa jest częstości drgań własnych atomów γ , co oznacza, że cząstka posiada w jednej sekundzie γ możliwości wyskoczenia z dołu (studni) potencjału. Wobec tych faktów z równania (1.32) wynika, że: $K_1=\gamma$. Można więc równanie (1.32) zapisać w postaci:

$$\varphi = \frac{1}{\Theta} = \gamma \cdot \exp(-\Delta U/kT) \tag{1.33}$$

Jak stwierdzono już wcześniej, liczba cząstek, wstępujących we wzajemne oddziaływanie, zależy od całkowitej liczby cząstek n_0 , czasu trwania procesu oraz od stanu energetycznego każdej cząstki (stopnia ruchliwości cząstki φ).

Po czasie t, dla dostatecznie małego odcinka czasu dt, ilość cząstek wstępujących w wzajemne oddziaływanie może być określona zależnością [25]:

 $d_n = -\varphi n \, dt \tag{1.34}$

Znak minus oznacza, że z biegiem czasu ilość cząstek n zdolnych do tworzenia wiazań ulega zmniejszeniu.

Rozwiązaniem równania różniczkowego (1.34), przy przyjęciu warunku początkowego $n_{t=0} = n_0$, jest zależność:

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 \exp(-\varphi t) \tag{1.35}$$

Równanie (1.35) pozwala na określenie ilości cząstek pozostałych po czasie t w stanie swobodnym. Równanie (1.35) umożliwia również określenie ilości cząstek n_t , tworzących po czasie t szkielet struktury - stwardniały żel cementowy:

40

Opracowana przez niego termodynamiczna teoria dojrzewania ma na celu głównie analizę skutków ciepła dojrzewania, zwłaszcza w konstrukcjach masywnych. Praca ta [95] jest podsumowaniem stanu wiedzy i doświadczeń w zakresie realizacji budowli masywnych i stanowi uzupełnienie rozważań prowadzonych przez autora już wcześniej, a sygnalizowanych np. w pracach [93, 94].

presented by second discourse principal second and

and a second sec

Andreas and a state of the stat

and so that the set of the set of

 $\mathbf{n}_{t} = \mathbf{n}_{o} - \mathbf{n} \tag{1.36}$

Wstawiając zależność (1.35) do równania (1.36) otrzymamy:

$$\mathbf{n}_{t} = \mathbf{n}_{o}[1 - \exp(-\varphi t)] \tag{1.37}$$

Po podstawieniu zależności (1.33) do równania (1.37) otrzymamy:

$$n_t = n_o \{1 - \exp\left[-\gamma \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT} t\right)\right]\}$$
 (1.38)

Równanie (1.38) określa zależność ilości cząstek tworzących szkielet struktury od czasu oraz parametrów termodynamicznych. Równanie to może służyć również do opisu zmian struktury tworzywa w czasie, jeżeli założy się ścisłą zależność pomiędzy ilością cząstek związanych oraz np.: wytrzymałością tworzywa na ściskanie. Ogólną postać takiego równania przedstawia zależność:

$$\mathbf{R}_{t} = \mathbf{R}(\mathbf{n}_{t}), \tag{1.39}$$

gdzie: R_t – wytrzymałość tworzywa na ściskanie po czasie t,

R(nt) – pewna funkcja wiążąca ilość cząstek tworzących szkielet struktury oraz wytrzymałość tworzywa na ściskanie.

Identyfikacja funkcji R(n_t) występującej po prawej stronie równania (1.39) była przedmiotem rozważań teoretycznych oraz badań eksperymentalnych K. Flagi w pracy [25]. Wytrzymałość betonu na danym etapie jego twardnienia rozważał autor [25] jako funkcję czterech czynników zasadniczych: wpływu wytrzymałości końcowej, wpływu kruszywa na wartość energii sieciowej betonu, wpływu składu produktów hydratacji cementu na wartość energii sieciowej kamienia cementowego, wpływu stopnia ruchowości atomów γ na szybkość przebiegu procesu hydratacji cementu. Szczegółowa analiza tych czynników pozwoliła na sformułowanie wielu cennych wniosków dotyczących kinetyki twardnienia tworzyw cementowych [25].

Bardzo interesujące rozważania w zakresie podstaw termodynamicznych twardnienia tworzyw cementowych przeprowadził ostatnio P. Witakowski [95].

2. ELEMENTY TERMODYNAMIKI W PROCESIE TWARDNIENIA TWORZYW CEMENTOWYCH

2.1. Termodynamiczne funkcje stanu układu

Wielkości fizyczne charakteryzujące układ pod względem termodynamicznym (np. energia wewnętrzna, entropia, entalpia, energia swobodna, temperatura, ciśnienie) zwane są ogólnie wielkościami termodynamicznymi albo funkcjami termodynamicznymi [5, 7, 14, 91]. Do funkcji termodynamicznych należą więc również parametry stanu, czyli np. temperatura, objętość, ciśnienie. Funkcje termodynamiczne, których wartości są jednoznacznie określone przez parametry stanu niezależnie od tego, jaką drogą ten stan został osiągnięty, zwane są funkcjami stanu [5, 7, 14, 91].

Funkcje termodynamiczne dzielą się na dwie grupy [91]:

- funkcje, których wartość zależy liniowo od masy układu, czyli funkcje ekstensywne (np. energia wewnętrzna, entalpia, entropia);
- funkcje, których wartość nie zależy od masy układu, czyli funkcje intensywne (np. temperatura, ciśnienie, potencjał chemiczny, napięcie powierzchniowe itp.).

Przyjmijmy, że układ termodynamiczny, całkowicie izolowany od otoczenia, ma pewną ilość energii wewnętrznej U. Jeśli układ zyska pewną ilość ciepła d Q i jednocześnie nad układem jest wykonana praca d W, to bilans energetyczny tego procesu można zapisać następująco:

d U = d Q + d W(2.1)

Równanie (2.1) przedstawia matematyczną postać pierwszej zasady termodynamiki, sformułowanej przez Clausiusa [91].

Gdy stan układu termodynamicznego jest ustalony, temperatura, ciśnienie i objętość tego układu są również ustalone. Jeśli układ jest w takim ustalonym

....

stanie, jego energia wewnętrzna U będzie miała określoną wartość, taką samą dla identycznego stanu układu niezależnie od tego, w jaki sposób ten stan został osiągnięty. Wielkość Q i W nie są niezależne od sposobu, w jaki dany stan został osiągnięty. Zatem w równaniu (2.1), gdy następuje pewna skończona zmiana energii wewnętrznej układu d U, jest możliwe - zależnie od sposobu, w jaki ta zmiana zachodzi - że d Q przyjmuje wszystkie wartości od 0 do d U, gdy tymczasem d W przyjmuje odpowiednie wartości od d U do 0. Z tego powodu mówi się, że d U jest różniczką zupełną, podczas gdy d Q i d W nie są takimi różniczkami [91].

Jedna własność różniczki zupełnej jest szczególnie ważna. Niech funkcja z, której różniczka zupełna jest równa dz, będzie funkcją dwóch zmiennych niezależnych x i y. Zmiana funkcji z w wyniku zmian x i y będzie oczywiście określona równaniem:

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy$$
 (2.2)

Jeśli oznaczymy dodat	kowo: $M = \frac{\partial z}{\partial x}$	i	$N = \frac{\partial z}{\partial y} i$	obliczymy	$\frac{\partial M}{\partial y}$	i <u>d</u>	$\frac{N}{2x}$,
otrzymamy:							
	∂M	_ 22	z			(2	2.3)

$$\frac{\partial \mathbf{N}}{\partial \mathbf{x}} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial \mathbf{x}}$$
(2.4)

Wykorzystując twierdzenie SCHWARZA¹ otrzymamy:

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$$
(2.5)

Przy badaniu własności termodynamicznych układu wygodnie jest korzystać z pewnych funkcji zmiennych U, p, v, T, S układu. Funkcje te zależą jedynie od stanu układu, a zatem są różniczkami zupełnymi.

¹ TW. SCHWARZA: Jeżeli dwie k-te pochodne mieszane, różniące się tylko kolejnością różniczkowania, istnieją i są ciągłe, to są równe.

Dwie najważniejsze funkcje z punktu widzenia zastosowań technicznych to całkowite ciepło, czyli entalpia H, oraz funkcja Helmholtza, czyli energia swobodna F. Funkcje te definiowane są za pomocą równań:

$$H = U + pv,$$
 (2.6)
 $F = U - TS,$ (2.7)

gdzie: H - entalpia,

U - energia wewnętrzna,

- F energia swobodna,
- p ciśnienie,
- v objętość,
- T temperatura,
- S entropia.

Równanie (2.6) po zróżniczkowaniu przyjmuje postać:

$$dH = dU + pdv + vdp$$
(2.8)

Po podstawieniu do równania (2.8) wartości dU określonej równaniem (2.1) oraz wykorzystując zależność:

 $dW = -pdv, \qquad (2.9)$

otrzymamy:

 $dH = dQ - pdv + pdv + vdp, \qquad (2.10.1)$

czyli:

$$dH = dQ + vdp \qquad (2.10.2)$$

W warunkach stałego ciśnienia (P = const, dp = 0) z równania (2.10) otrzymamy:

$$dH = dQ \qquad (2.11)$$

2.2. Termomechanika procesu twardnienia

Mieszanina poszczególnych składników cementu [17, 39, 54] z wodą stanowi układ wieloskładnikowy [5, 7, 14, 50, 60, 61, 78], w którym zachodzą przemiany fazowe, kontrolujące proces twardnienia tworzywa cementowego.

Analizę termomechaniczną procesu twardnienia tworzywa cementowego rozpoczniemy od określenia składników biorących udział w tym procesie, a następnie sformułujemy równania bilansowe.

Z uwagi na złożoność procesu twardnienia oraz wobec braku jednolitych poglądów w zakresie równań stechiometrycznych zachodzących reakcji [17, 39, 44, 54, 65] zakładamy, że udział w nim biorą następujące składniki:

- cząstki cementu (spoiwa) o gęstości ρ_1 ,
- woda o gęstości ρ_2 ,
- produkty reakcji cementu z wodą (twardnienia) o gęstości ρ_3 ,
- ewentualny wypełniacz inertny wobec procesu twardnienia o gęstości $\rho_4 = \text{const.},$
- pory powietrzne inertne wobec procesu twardnienia o gęstości $\rho_5 = \text{const.}$

W miarę postępu procesu twardnienia z cząstek cementu i wody, stanowiących ciecz lepką, powstaje struktura powiązanych ze sobą produktów, które traktować możemy jako ciało pseudostałe.

2.2.1. Bilans masy

Przyjmijmy, że w procesie twardnienia tworzywa cementowego złożonego z n składników może przebiegać r reakcji chemicznych i wprowadźmy następujące oznaczenia [95]:

ρ – gęstość twardniejącego ośrodka [kg/m³],

 ρ_{α} – gęstość parcjalna składnika o numerze α [kg/m³]; α = 1, 2,n,

- $Z_{\alpha} \acute{z}r\acute{o}dlo masy fazy \alpha \left[\frac{kg}{m^3 \cdot s}\right]$,
- t czas trwania procesu [s],
- V objętość twardniejącego ośrodka [m³].

Wobec powyższych oznaczeń globalny bilans masy składnika α przedstawia równanie:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V} \rho_{\alpha} dV = \int_{V} Z_{\alpha} dV \qquad (2.12)$$

Zgodnie z prawem zachowania masy zachodzić muszą następujące zależności:

$$\rho = \sum_{\alpha=1}^{n} \rho_{\alpha} \tag{2.13}$$

$$\sum_{\alpha=1}^{n} Z_{\alpha} = 0 \tag{2.14}$$

2.2.2. Bilans energii

Zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki [35, 91] dla dowolnego ciała o objętości V ograniczonego powierzchnią A bilans energii możemy przedstawić w postaci [95]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{U}+\mathbf{K}) = \mathbf{L} + \mathbf{P}, \tag{2.15}$$

gdzie: U - energia wewnętrzna,

- K energia kinetyczna,
- L moc mechaniczna sił zewnętrznych,
- P moc niemechaniczna dostarczana do ciała.

Jeżeli założymy, że analizowane przez nas ciało ma dostatecznie małe wymiary (np. próbka kontrolna) oraz przyjmiemy, że siły objętościowe działające w obszarze V, jak i siły powierzchniowe działające na powierzchni granicznej A tego obszaru są równe zeru oraz że gradienty temperatury w ciele są pomijalnie małe, to wpływ deformacji ciała oraz naprężeń w nim panujących w ogólnym bilansie energii będzie pomijalnie mały. W związku z tym równanie (2.15) wobec zależności:

 $L \cong 0$

(2.16.1)

(2.16.2)

można zapisać w postaci:

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} = \mathbf{P} \tag{2.17}$$

Moc niemechaniczna może być dostarczana do ciała przez strumień ciepła na jego powierzchni, a z drugiej strony przez wewnętrzne źródło mocy, które jest wynikiem egzotermii procesu twardnienia. Moc niemechaniczną dostarczaną do ciała przez strumień ciepła na jego powierzchni określić można równaniem:

$$Pe = -\int_{A} (q_i n_i) dA, \qquad (2.18)$$

gdzie: q_i – gęstość strumienia ciepła w i – tym miejscu na powierzchni granicznej ośrodka [J/m² · s],

 n_1 – wersor zewnętrzny normalnej do powierzchni A.

Wewnętrzne źródło mocy związane jest z egzotermią reakcji zachodzących pomiędzy składnikami cementu i wodą. Reakcje te nie zmieniają jednak energii wewnętrznej ośrodka twardniejącego. Powodują jedynie zmiany poszczególnych postaci tej energii [95]. Wobec tych faktów moc niemechaniczna, związana z egzotermią procesu, będzie równa zeru.

Uwzględniając zależność (2.18) oraz korzystając z twierdzenia Gaussa-Ostrogradskiego z równania (2.17) otrzymamy:

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} = -\int \mathrm{div}(\mathbf{q}_i) \mathrm{dV}$$
 (2.19.1)

Ze względu na dowolność objętości V z równania (2.17.1) otrzymujemy związek lokalny:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\operatorname{div}(q_i) \tag{2.19.2}$$

2.2.3. Bilans entropii

Istotną cechą procesów nieodwracalnych, zwanych także nierównowagowymi, jak wynika z drugiej zasady termodynamiki, jest przyrost entropii [5, 7, 35, 90, 91]. Czyniac zadość tej zasadzie, różniczkę entropii można zapisać w postaci sumy:

$$dS = dS_e + dS_i, \qquad (2.20)$$

gdzie: d Se - entropia dostarczana do ośrodka przez otoczenie,

d S₁ – entropia powstająca w ośrodku.

0

Zależność (2.20) wskazuje, że zmiana entropii w czasie twardnienia tworzywa cementowego, bedacego procesem nieodwracalnym, jest wynikiem wymiany ciepła między ośrodkiem a otoczeniem (dSe) oraz wynikiem wytwarzania entropii w samym ośrodku (dS_i). Możemy zatem zapisać:

$$S_e = \frac{dQ_e}{T},$$
 (2.21)

gdzie: d Qe - ciepło dostarczane do ośrodka z otoczenia.

$T_i - temperatura [K].$

Entropia powstająca w ośrodku, związana z wewnętrznymi źródłami ciepła W, może być przedstawiona za pomocą zależności [35, 91]:

 $dS_i = \frac{dQ_i}{T} > 0,$

gdzie: d Q_i - ciepło dostarczane przez źródła wewnętrzne w.

Zachodzi ponadto zależność:

$$\frac{\partial Q_i}{\partial t} = w \tag{2.23}$$

Po uwzględnieniu zależności (2.21) i (2.22) równanie (2.20) możemy zapisać w postaci:

$$dS = \frac{dQ_e}{T} + \frac{dQ_i}{T}$$
(2.24)

W procesach nieodwracalnych, wobec wytwarzania entropii w ośrodku, ważnym parametrem jest czas t [35, 91]. Termodynamika procesów nierównowagowych wkracza w zakres kinetyki. Na podstawie zależności (2.24) możemy zatem szybkość zmiany entropii ośrodka przedstawić za pomocą równania:

$$T\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial Q_e}{\partial t} + \frac{\partial Q_i}{\partial t}$$
(2.25)

Dla całego obszaru o objętości V ograniczonego powierzchnią A przy wykorzystaniu zależności (2.18) i (2.23) otrzymamy:

$$\int T \frac{\partial S}{\partial t} dV = - \int_{A} (q_i n_i) dA + \int_{V} w dV$$
(2.26)

Po wykorzystaniu tw. Gaussa-Ostrogradskiego z równania (2.26) otrzymamy:

$$\int_{V} \left(T \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} q_{i} - w \right) dV = 0$$
(2.27.1)

Ze wzgledu na dowolność objętości z równania (2.27.1) otrzymujemy związek:

(2.22)

 $\frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} q_{i} + \frac{W}{T}, \qquad (2.27.2)$

stanowiący lokalną postać drugiej zasady termodynamiki. Dla całego obszaru o objętości V otrzymamy zależność:

$$\int_{V} \frac{\partial S}{\partial t} dV = -\int_{V} \frac{1}{T} \operatorname{div} q_{i} dV + \int_{V} \frac{1}{T} w dV \qquad (2.28)$$

Pierwsza całka po prawej stronie równania (2.28) wyraża zmianę entropii w ośrodku o objętości V wywołaną wymianą ciepła z otoczeniem. Całka druga, wyrażająca zmianę entropii w objętości V wywołaną wewnętrznym źródłem ciepła, zwana jest źródłem entropii i zgodnie z II zasadą termodynamiki w procesie nierównowagowym musi zachodzić [35, 91]:

$$\int_{V} \frac{W}{T} dV > 0 \tag{2.29}$$

2.3. Makrostan i mikrostan układu

Po wymieszaniu składników zaczynu (betonu) w każdej elementarnej jednostce objętości znajduje się N cząstek (atomów, jonów, cząsteczek), pomiędzy którymi mogą zaistnieć siły wzajemnego oddziaływania, określające właściwości tworzącej się sieci strukturalnej.

Liczba cząstek, wstępujących we wzajemne oddziaływanie, zależy od całkowitej liczby cząstek N, czasu trwania procesu t oraz od stanu energetycznego każdej cząstki. Poszczególne cząstki mają najrozmaitsze ilości energii i zmieniają je szybko wskutek wymiany między sobą podczas zderzeń. Dla układu pozostającego w stanie równowagi wymiana ta nie powoduje zmiany przeciętnej wartości energii. Układ jako całość nie doznaje zmiany, pomimo że zderzające się cząsteczki wymieniają pęd oraz energię i ich stan zostaje zmieniony [7, 73]. Układu cząstek w początkowej fazie przemian strukturalnych nie można opisać równaniami mechaniki, tak jak ruchu pojedynczej cząstki, pomimo że prawa mechaniki pozostają słuszne. Wskutek wzajemnych oddziaływań cząsteczek równania byłyby tak skomplikowane, że rozwiązanie ich byłoby niemożliwe. Nawet niewielka ilość materii zawiera bardzo wiele cząsteczek², co umożliwia zastosowanie oprócz praw mechaniki również rachunku statystycznego do opisu układu jako zbioru cząsteczek. Stan układu może być realizowany przez wielką liczbę różnych, dozwolonych kwantowomechanicznie mikrostanów poszczególnych cząsteczek układu. Każdy zbiór mikrostanów, dla którego stosunek liczby cząsteczek znajdujących się w różnych podstawowych stanach bez względu na ich kolejność ma pewną określoną wartość, odpowiada zawsze jednemu makrostanowi.

Każdy makrostan można scharakteryzować funkcją rozkładu, która podaje, ile z liczby N cząsteczek znajduje się w i-tym (i = 1, 2,) stanie energetycznym [7, 73].

Opisanie układu jako zbioru przez podanie pełnych informacji o stanie tworzących go cząstek da mikrostan układu. Znajomość mikrostanu musi prowadzić do poznania makrostanu. Wszystkie bowiem makroskopowe własności układu muszą wynikać ze stanu poszczególnych cząstek jako wypadkowe tych stanów. Ten sam makrostan można uzyskać dla rozmaitych mikrostanów układu. Określone makroskopowe własności układu mogą wynikać z odmiennych stanów tworzących go cząsteczek. Im większa liczba mikrostanów odpowiada temu samemu makrostanowi układu, tym jest on trwalszy, dłużej utrzymuje się i łatwiej daje się zaobserwować w porównaniu z innymi makrostanami tego samego układu (o tej samej liczbie cząstek i takiej samej energii wewnętrznej). Liczbę mikrostanów odpowiadających danemu makrostanowi nazywa się prawdopodobieństwem termodynamicznym makrostanu - P [7, 73].

² Ilość cząsteczek materii określa liczba Avogadra N_A. N_A = $6,022045 \cdot 10^{23}$ /mol

Jak wynika z definicji, prawdopodobieństwo termodynamiczne makrostanu $P \ge 1$. Gdy układ jest w stanie równowagi termodynamicznej, to jego prawdopodobieństwo termodynamiczne osiąga wartość maksymalną, gdyż stan równowagi jako trwały musi odpowiadać maksymalnej liczbie mikrostanów, co oznacza, że musi być najbardziej prawdopodobny

2.4. Prawdopodobieństwo termodynamiczne. Przestrzenie fazowe układu

Wyobraźmy sobie przestrzeń fazową, w której punkt fazowy będzie dawał informacje o całym układzie. Taką przestrzeń nazwiemy przestrzenią fazową γ . Jeśli rozpatrywany układ zawiera N cząstek, a każda wymaga f parametrów do opisania jej stanu, to znajomość stanu całego układu wymaga N · f danych. Przestrzeń fazowa γ musi być więc Nf – wymiarowa, aby punkt fazowy reprezentował cały układ. Zmiana mikrostanu układu będzie charakteryzowana ruchem punktu fazowego w przestrzeni γ . W przestrzeni tej można umieścić wiele punktów fazowych, odpowiadających różnym układom o pewnych wspólnych cechach, na przykład jednakowej liczbie cząstek i jednakowej energii wewnętrznej. Energia wewnętrzna U jest funkcją stanu układu na mocy postulatu zwanego I zasadą termodynamiki.

Jeżeli przestrzeń fazową γ podzielimy na k części, które nazwiemy elementarnymi komórkami fazowymi, to otrzymamy N punktów fazowych rozdzielonych między k komórek, które będą zawierały odpowiednio N₁, N₂, ..., N_k punktów fazowych. Będzie przy tym spełniony warunek:

$$N = \sum_{i=1}^{K} N_i$$
 (2.30)

Dla N cząstek liczba przestawień (permutacji) wynosi N!, a każde przestawienie odpowiada innemu mikrostanowi układu. Przestawienia wewnątrz komórki elementarnej nie prowadzą do nowego mikrostanu. Takich wewnątrzkomórkowych przestawień jest $N_1!$, $N_2!$,, $N_k!$. Ogólna liczba mikrostanów rozpatrywanego układu wyniesie więc:

$$P_{m} = \frac{N!}{N_{1}! N_{2}! \dots N_{k}!},$$
 (2.31)

gdzie: P_m – liczba mikrostanów danego makrostanu układu, a więc jego prawdopodobieństwo termodynamiczne.

Makrostan rozpatrywanego układu jest związany ze stałą ogólną liczbą cząstek N oraz z rozmieszczeniem odpowiadających im punktów fazowych w komórkach fazowych 1, 2,, k w liczbie odpowiednio $N_1, N_2,$

Jeśli w dalszych rozważaniach jako miarodajne uważać będziemy tylko takie przestawienia wewnątrzkomórkowe, które spełniają zakaz Pauliego, według którego każdy stan kwantowy może być zajęty najwyżej przez jedną cząstkę, wówczas należy uwzględnić degenerację każdego nowego stanu.

Rozważmy układ zawierający poziomy energetyczne E_j położone bardzo blisko siebie. Możemy dalej rozważać nowe poziomy E_i , z których każdy złożony jest z wielu poziomów E_j . Degeneracja każdego nowego stanu oznaczona jest symbolem G_i , a jego obsadzenie jest N_j . Zarówno jednak G_i jak i N_i są duże. Ze względu na zakaz Pauliego $N_i \leq G_i$. Należy się teraz zastanowić, na ile sposobów można wybrać spośród liczby stanów G_i liczbę N_i stanów zajętych przez jedną cząstkę. Jedną cząstkę można umieścić na poziomie E_i na G_i sposobów. Dla drugiej cząstki również w stanie E_i liczba możliwości jest równa (G_i - 1) i tak dalej. Wobec tego możemy zapisać [38]:

$$G_{i}(G_{i}-1)(G_{i}-2)\dots(G_{i}-N_{i}+1) = \frac{G_{i}!}{(G_{i}-N_{i})!}$$
(2.32)

Równanie (2.21) określa liczbę możliwych sposobów umieszczenia N_i cząstek na konkretnych położeniach na poziomie energetycznym E_i .

Nie potrafimy jednak odróżnić od siebie rozkładów różniących się jedynie zamianą cząstek wewnątrz poziomu energetycznego. Ponieważ takich

możliwości jest N_i !, całkowita liczba sposobów rozmieszczenia N_i cząstek na poziomie E_i wynosi:

 $P_{i} = \frac{G_{i}!}{N_{i}!(G_{i} - N_{i})!}$ (2.33)

Prawdopodobieństwo termodynamiczne całego układu P jest więc iloczynem możliwości obsadzeń każdego poziomu [38]:

$$P = \prod_{i} P_{i} = \prod_{i} \frac{G_{i}!}{N_{i}!(G_{i} - N_{i})!}$$
(2.34)

Warto zwrócić uwagę, że równanie (2.33) przedstawia liczbę kombinacji z G_i elementów po N_i elementów w każdej kombinacji:

$$C_{Gi}^{Ni} = \frac{A_{Gi}^{Ni}}{P_{Ni}},$$
(2.35)

gdzie: A_{Gi}^{Ni} – liczba możliwych wariacji (przemian) z G_i elementów po N_i elementów w każdej wariacji,

P_{Ni} – liczba możliwych permutacji (przestawień) z N_i elementów.

Liczbę możliwych wariacji A_{Gi}^{Ni} określa równanie (2.32), czyli otrzymujemy:

$$A_{G_{i}}^{N_{i}} = \frac{G_{i}!}{(G_{i} - N_{i})!}$$
(2.36)

Liczbę możliwych permutacji P_{Ni} określa związek:

$$P_{Ni} = N_i !$$
 (2.37)

2.5. Entropia a prawdopodobieństwo termodynamiczne układu

Gdy rozpatrujemy entropię układu i otoczenia, które wymieniają między sobą materię, to tę część otoczenia, która w tej wymianie bierze udział, możemy włączyć myślowo do układu, otrzymując nowy układ zamknięty. W takim zamkniętym układzie wszystkie przemiany samorzutne zachodzą ze wzrostem entropii oraz ze wzrostem prawdopodobieństwa termodynamicznego. Musi zatem istnieć równoległość zmian entropii i prawdopodobieństwa termodynamicznego, co oznacza że można zapisać:

 $\mathbf{S} = \mathbf{f}(\mathbf{P}) \tag{2.38}$

Tworząc układ zamknięty z układu i odpowiedniej części otoczenia otrzymamy prawdopodobieństwo termodynamiczne nowego powiększonego układu równe iloczynowi prawdopodobieństwa pierwotnego układu i dołączonej części otoczenia:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_1 \cdot \mathbf{P}_2 \tag{2.39}$$

Entropia nowego układu będzie sumą entropii jego części:

$$S = S_1 + S_2$$
 (2.40)

Na podstawie równań (2.38) i (2.39) możemy zapisać:

$$S = f(P) = f(P_1 \cdot P_2) = f(P_1) + f(P_2)$$
(2.41)

Oprócz funkcji stale równej zeru jedynie funkcja logarytmiczna spełnia zależność (2.41). Zgodnie z tym Boltzmann sformułował następującą zależność [5, 7, 14, 91]:

 $\mathbf{S} = \mathbf{k} \ln \mathbf{P}, \tag{2.42}$

gdzie k - stała Boltzmana (patrz równania (1.1) i (1.2)).

Gdy układ osiągnie stan równowagi, to:

$$S_{max} = k \ln P_{max}$$
(2.43)

Przeprowadzone rozważania umożliwiają specyficzne sformułowanie drugiej zasady termodynamiki [5, 7, 14, 91]: Każdy izolowany układ lub

układ i jego otoczenie usiłują samorzutnie osiągnąć stan o maksymalnym prawdopodobieństwie termodynamicznym.

2.6. Funkcja rozkładu - prawdopodobieństwo obsadzenia poziomu energetycznego

Aby wszystkie poziomy energetyczne były w stanie równowagi, energia swobodna F całego układu, określona równaniem (2.7), musi być niezmiennicza ze względu na wariację względnych obsadzeń poziomów. Musi być zatem spełniony warunek [38]:

$$\delta \mathbf{F} = \sum_{i} \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{N}_{i}} \delta \mathbf{N}_{i} = 0 \tag{2.44}$$

oraz pomocniczy warunek zachowania liczby cząstek:

$$\sum_{i} \delta N_{i} = 0 \tag{2.45}$$

Dla konkretnego przypadku wymiany elektronów pomiędzy dowolnymi poziomami k i l równania (2.44) i (2.45) przyjmą postać:

$$\frac{\partial F}{\partial N_k} \delta N_k + \frac{\partial F}{\partial N_1} \delta N_1 = 0$$
(2.44.1)

$$\delta N_k + \delta N_1 = 0 \tag{2.45.1}$$

Jeżeli równanie (2.45.1) przekształcimy i wstawimy do równania (2.44.1), otrzymamy:

$$\frac{\partial F}{\partial N_{k}} \delta N_{k} - \frac{\partial F}{\partial N_{k}} \delta N_{k} = 0$$
(2.46)

Dzieląc równanie (2.46) stronami przez δn_k otrzymamy:

$$\frac{\partial F}{\partial N_k} = \frac{\partial F}{\partial N_1}$$
(2.47)

Z równania (2.47) wynika, że pochodne energii swobodnej po liczbach obsadzeń muszą być sobie równe. Ponieważ poziomy "k" i "l" wybrane zostały losowo, wszystkie pochodne cząstkowe $\partial F/\partial N_i$ muszą być sobie równe.

Pochodną cząstkową $\frac{\partial F}{\partial N_i}$ nazywamy cząstkowym potencjałem termo-

dynamicznym aktywacji [7] i oznaczamy µ.

Przy wykorzystaniu równań (2.7) i (2.42) energię swobodną dla i-tego stanu o obsadzeniu N_i wyrazić można za pomocą równania:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{U}_i - \mathbf{k} \mathbf{T} \ln \mathbf{P}_i \tag{2.48}$$

Energię wewnętrzną Ui możemy przedstawić za pomocą zależności:

$$U_i = N_i \cdot E_i \tag{2.49}$$

Podstawiając równanie (2.49) do równania (2.48) oraz wykorzystując równanie (2.33) otrzymamy:

$$F_{i} = N_{i} E_{i} - k T \ln \frac{G_{i}!}{N_{i}!(G_{i} - N_{i})!},$$
(2.50)

a po przekształceniu:

$$F_{i} = N_{i} E_{i} - kT \left[\ln G_{i}! - \ln N_{i}! - \ln(G_{i} - N_{i})! \right]$$
(2.51)

Wykorzystując przybliżony wzór Stirlinga [38]:

$$\ln x! \equiv x \ln x - x \tag{2.52}$$

gdzie: x >> 1,

równanie (2.52) możemy napisać w postaci:

$$F_{i} \cong N_{i} E_{i} - kT \{G_{i} \ln G_{i} - G_{i} - (N_{i} \ln N_{i} - N_{i}) - [(G_{i} - N_{i})\ln(G_{i} - N_{i}) - (G_{i} - N_{i})]\},$$
(2.53)

a po przekształceniu w postaci:

$$F_i = N_i E_i - kT [G_i lnG_i - G_i - N_i lnN_i + N_i - G_i ln (G_i - N_i) + N_i - G_i ln (G_i - M_i) + N_i - M_i - M_i - M_i + M_i - M_i) + N_i - M_i - M$$

$$N_{i} ln (G_{i} - N_{i}) + G_{i} - N_{j}$$
 (2.54)

Równanie (2.54) po przekształceniu przyjmie postać:

μ

+

$$F_{i} = N_{i} E_{i} - kT [G_{i} \ln G_{i} - N_{i} \ln N_{i} - G_{i} \ln (G_{i} - N_{i}) + N_{i} \ln (G_{i} - N_{i})]$$
(2.55)

Jeżeli równanie (2.55) zróżniczkujemy podług obsadzenia N_i dowolnego stanu "i", możliwe będzie wyznaczenie cząstkowego potencjału termodynamicznego μ_i :

$$\frac{\partial F_i}{\partial N_i} = \mu_i = E_i - kT \frac{\partial [G_i \ln G_i - N_i \ln N_i - G_i \ln (G_i - N_i) + N_i \ln (G_i - N_i)]}{\partial N_i}$$
(2.56)

W celu uproszczenia notacji indeks "i" w potencjale cząstkowym μ_i w dalszej części pracy jest pomijany. Po zróżniczkowaniu równania (2.56) otrzymamy:

$$=E_{i}+kT\ln\frac{N_{i}}{G_{i}-N_{i}}$$
(2.57)

Jeżeli równanie (2.57) odpowiednio przekształcimy, możliwe będzie obliczenie obsadzenia N_i. W tym celu równanie (2.57) zapiszemy w postaci:

$$\frac{(\mu - E_{i})}{kT} = \ln \frac{N_{i}}{G_{i} - N_{i}}$$
(2.58)

Jeżeli do lewej i prawej strony równania (2.58) podstawimy odpowiednio wartości funkcji eksponencjalnej, to otrzymamy:

$$\exp[(\mu - E_{i})/kT] = \frac{N_{i}}{G_{i} - N_{i}},$$
(2.59)

a po wykonaniu działań:

$$G_{i} \exp \left[(\mu - E_{i})/kT \right] = N_{i} \left(1 + \exp \left[(\mu - E_{i})/kT \right] \right)$$
(2.60)

Jeżeli równanie (2.60) podzielimy stronami przez {1 + exp [(μ - E_i)/kT]}, otrzymamy:

$$N_{i} = G_{i} \frac{\exp[(\mu \cdot E_{i})/kT]}{1 + \exp[[(\mu - E_{i})/kT]]}$$
(2.61)

Jeżeli licznik i mianownik prawej strony równania (2.61) pomnożymy przez exp {-[(µ - E_i)/kT]}, otrzymamy:

$$N_{i} = G_{i} \frac{\exp[(\mu - E_{i})/kT]\exp\{-[(\mu - E_{i})/kT]\}}{\exp\{-[(\mu - E_{i})/kT]\} + \exp[(\mu - E_{i})/kT]\exp\{-[(\mu - E_{i})/kT]\}}$$
(2.62)

Po wykonaniu działań, z równania (2.62) wynika:

$$N_{i} = G_{i} \frac{1}{\exp[(E_{i} - \mu)/kT] + 1}$$
(2.63)

Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu kwantowego (stany zdegenerowane są tutaj rozróżniane) dane jest przez funkcję rozkładu f (E, T), która na mocy równania (2.63) ma postać następującą:

$$f(E_i, T) = \frac{1}{\exp[(E_i - \mu)/kT] + 1}$$
(2.64)

Funkcja f (E_i , T) określona równaniem (2.64) przedstawia prawdopodobieństwo, że cząstka zajmuje dany poziom energetyczny E_i leżący wewnątrz studni potencjału. Jest to funkcja rozkładu dla cząstek, z których tylko jedna może zajmować każdy stan kwantowy, co zapewnia spełnienie zakazu Pauliego. W dalszych rozważaniach przyjęto, że równanie (2.64) obowiązuje dla wszystkich układów atomów lub cząstek umieszczonych na z góry ustalonych pozycjach, wszędzie tam, gdzie tylko jeden atom lub cząstka może zajmować taką pozycję [38]. Można zatem równanie (2.64) zapisać w postaci:

$$f(E,T) = \frac{1}{\exp[(E-\mu)/kT] + 1}$$
 (2.65)

3. LOGISTYCZNY MODEL TWARDNIENIA TWORZYW CEMENTOWYCH

3.1. Ogólne założenia modelowe

Wykorzystując równanie (2.65) możemy zdefiniować prawdopodobieństwo, że dana cząstka nie zajmuje określonego poziomu energetycznego E, leżącego wewnątrz studni potencjału. Wyrażenie:

$$1 - f(E, T) = f_1(E, T)$$
(3.1)

określa więc prawdopodobieństwo, że dana cząstka znajduje się powyżej pewnej bariery potencjału i przechodzi w stan niestabilny do kompleksu aktywnego (por. rys. 1.1), biorąc udział w tworzeniu się więzi strukturalnych w twardniejącym betonie.

Wykorzystując równanie (2.65) oraz wyrażenie (3.1) możemy zapisać:

$$f_1(E,T) = 1 - f(E,T) = 1 - \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu)kT]}$$
 (3.2)

Jeżeli oznaczymy lewą stronę równania (3.2) przez $f_1(E, T)$ i wykonamy działanie po jego prawej stronie, otrzymamy:

$$f_{1}(E,T) = \frac{\exp[(E-\mu)/kT]}{1 + \exp[(E-\mu)/kT]}$$
(3.3)

Jeżeli licznik i mianownik prawej strony równania (3.3) podzielimy przez wyrażenie będące w liczniku, otrzymamy:

$$f_{1}(E,T) = \frac{1}{1 + \exp[(\mu - E)/kT]}$$
(3.4)

Jeżeli równanie (3.4) pomnożymy stronami przez wartość R_{∞}^{3} , to otrzymamy:

$$R_{t} = f_{1}(E,T) R_{\infty} = \frac{R_{\infty}}{1 + \exp[(\mu - E)/kT]}$$
(3.5)

Równanie (3.5) można zapisać w postaci:

$$R_{t} = \frac{R_{\infty}}{1 + \exp\left[\left(\mu/kT\right) \cdot \exp\left(-E/kT\right)\right]}$$
(3.6)

W dalszych rozważaniach przyjęto hipotezę, że zależność E/kT jest liniową funkcją czasu, która zostanie zweryfikowana w rozdziale 4. Jeżeli przyjmiemy:

$$\exp(\mu/kT) = b > 1 \tag{3.7}$$

$$-\frac{E}{kT} = -ct \quad ; c > 0, t \ge 0,$$
(3.8)

to z równania (3.6) otrzymamy:

$$R_{t} = \frac{R_{\infty}}{1 + b \cdot exp(-ct)}$$
(3.9)

Równanie (3.9), przedstawiające rozwój przemian strukturalnych, pozwala na predykcję wytrzymałości twardniejącego betonu.

 R_t przedstawia wartość wytrzymałości (np. na ściskanie) twardniejącego tworzywa cementowego po czasie t, $R(n_t)$ zaś to pewna funkcja wiążąca ilość cząstek tworzących szkielet struktur z jego wytrzymałością mechaniczną. Funkcja $R(n_t)$ uwzględnia również wpływ defektów strukturalnych na końcową wytrzymałość mechaniczną analizowanego tworzywa [60, 61].

Równanie (3.9) definiuje również krzywą logistyczną [11, 18, 19, 31 ÷ 33, 56], która używana jest jako matematyczny opis wzrostu liczności populacji w warunkach ograniczonych możliwości środowiska. Przez populację należy tutaj rozumieć wzrastającą liczbę cząstek tworzących szkielet struktury.

³ R_{∞} – wytrzymałość uzyskana po czasie t $\rightarrow \infty$; $R_{\infty} = \lim R(n_t)$ – porównaj równanie (1.39)

Ograniczone możliwości środowiska są tutaj rozumiane jako skończona, ciągle malejąca liczba cząstek aktywnych, zdolnych do przemian strukturalnych.

3.2. Trend logistyczny

Badania kinetyki przemian strukturalnych tworzyw cementowych pozwalają zaobserwować następującą tendencję: z początku obserwowana wielkość (np. wytrzymałość na ściskanie) rośnie szybko, ale po przekroczeniu pewnego poziomu prędkości wzrostu zaczyna słabnąć i następuje stabilizacja tej wielkości. Takie "zachowanie się" badanego parametru daje się zaobserwować jednak w dość długim przedziale czasowym.

Zaobserwowane tendencje opisuje równanie (3.9), którego graficzną interpretację stanowi krzywa logistyczna [11, 18, 19, $31 \div 33$, 56] przedstawiona na rys. 3.1. W klasie nieliniowych modeli tendencji rozwojowych trend logistyczny jako wyraz przejawiania się logistycznego prawa wzrostu ma tutaj znaczenie szczególne z uwagi na termodynamiczne uwarunkowania procesu twardnienia tworzyw cementowych.



Rys. 3.1. Wykres równania (3.9) oraz funkcji $f_1(E, T) - krzywa logistyczna$ **Fig. 3.1.** $Graph of the equation (3.9) and function <math>f_1(E, T) - logistic curve$

Łatwo sprawdzić, że krzywa logistyczna ma kilka charakterystycznych własności, które można zidentyfikować po przebadaniu funkcji (3.9) [18]. W celu uproszczenia zapisu przyjmujemy oznaczenia:

 $\mathbf{R}_{\infty} = \mathbf{a},\tag{3.10}$

$$\mathbf{R}_{t} = \mathbf{y} \tag{3.1}$$

1)

$$y < a i \lim_{t \to \infty} y = a$$
 (3.12)

Własność II

Własność I

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \frac{c}{a} \cdot y(a - y) > 0$$
(3.13)

dlat < ∞

Własność III

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \frac{c}{a} \frac{\partial y}{\partial t} (a - 2y) \begin{cases} > 0 & dla \ y < \frac{1}{2}a \\ = 0 & dla \ y = \frac{1}{2}a \\ < 0 & dla \ y > \frac{1}{2}a \end{cases}$$
(3.14)

Własność IV

$$y = \frac{1}{2}a \quad dla \quad t = \frac{\ln b}{c}$$
(3.15)

Z własności I wynika, że zmienna y asymptotycznie zbliża się od dołu do **poziomu nasycenia a**. Jak wynika z własności II (3.13), stopa wzrostu krzywej logistycznej zdefiniowana zależnością:

$$\rho(t) = \frac{\partial y}{\partial t} \cdot \frac{1}{y}$$
(3.16)

nie jest stała. Jest ona dodatnia, ale maleje ze wzrostem y, zbliżając się do zera, gdy y zmierza do a (tj. gdy t $\rightarrow \infty$). Jak widać z własności III (3.14) i IV (3.15),

istnieje ponadto pewien punkt krytyczny t, określony wzorem (3.15), do którego prędkość wzrostu wielkości y (czyli $\partial y/\partial t$) rośnie i powyżej której prędkość ta maleje. Jest to punkt, w którym y przyjmuje połowę wartości poziomu nasycenia, tj. a/2.

3.3. Termodynamiczne uwarunkowania logistycznego modelu twardnienia

Jeżeli odpowiednio wykorzystamy równania (3.5) ÷ (3.11), to możemy zapisać:

$$= f_1(E, T) \cdot a = \frac{a}{1 + b \exp(-ct)}$$
 (3.17)

Jeżeli równanie (3.17) podzielimy stronami przez a, otrzymamy:

$$= f_1(E, T) = \frac{1}{1 + b \exp(-ct)}$$
 (3.18)

Jeżeli w równaniu (3.18) wstawimy t = 0, to otrzymamy:

У

y

$$f_1(E,T) = \frac{1}{1+b},$$
 (3.19)

(3.20)

co oznaczałoby, że analizowane tworzywo mogłoby, w myśl równania (3.5), mieć pewną wytrzymałość natychmiastową, będącą efektem utworzenia się natychmiastowych więzi strukturalnych. W rzeczywistości tak jednak nie jest, a obserwowane wytrzymałości natychmiastowe mogą być efektem zjawisk kapilarnych, obserwowanych zwłaszcza w tworzywach o niskim wskaźniku wodnocementowymm. Dlatego też w dalszych rozważaniach analizować będziemy logistyczny model twardnienia dla czasu t > 0, po upływie którego możliwe jest powstanie więzi strukturalnych.

Jeżeli w równaniu (3.18) wstawimy t = $t_{KR} = \frac{1}{c} \ln b$, to otrzymamy:

 $f_1(E,T) = \frac{1}{2},$

co oznacza, że n_o/2 cząstek (porównaj rozdział 1), przechodząc do kompleksu aktywnego osiągnęło stan aktywowany (rys. 2.1), tworząc więzi strukturalne tworzywa charakteryzującego się wytrzymałością $R \infty/2$. Czas t_{KR} nazywać bedziemy czasem krytycznym.

Jeżeli zaś rozważymy granicę funkcji $f_1(E, T)$ dla $t \rightarrow \infty$, to otrzymamy:

$$\lim_{t \to \infty} f_1(E, T) = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{1 + b \exp(-ct)} = 1,$$
(3.21)

co oznacza, że wszystkie cząstki (n_o), przechodząc do kompleksu aktywnego, osiągnęły stan aktywowany tworząc więzi strukturalne tworzywa, charakteryzującego się wytrzymałością $R \propto (rys. 3.1)$.

3.4. Związki mikrostruktury tworzyw cementowych z logistycznym modelem ich twardnienia

3.4.1. Wpływ granicznego stopnia hydratacji spoiwa

Z rozważań dotyczących termodynamicznych uwarunkowań logistycznego modelu twardnienia tworzyw cementowych (por. podrozdział (3.3)) wynika, że wszystkie cząstki n_o mogą brać udział w tworzeniu wiązań strukturalnych, co byłoby równoznaczne z pełną hydratacją spoiwa. Wyniki badań wielu autorów [12, 31, 44, 46, 53 \pm 55, 63 \pm 65, 83 \pm 85, 92] dowodzą, że pełna hydratacja spoiwa jest mało prawdopodobna. Wiąże się to z utrudnioną dyfuzją wilgoci w kierunku niezhydratyzowanych ziaren cementu poprzez twarde utwory fazy C – S – H. Zjawisko to powoduje, że pewna liczba cząstek spoiwa pozostaje przez bardzo długi okres czasu (nawet kilkadziesiąt lat) w postaci niezhydratyzowanych ziaren. Taki stan rzeczy pogłębiać może również deficyt wody, zwłaszcza w mieszankach betonowych o niskim wskaźniku wodnocementowym [40, 46, 63 \pm 65, 83 \pm 87].

W świetle tych rozważań interpretacja termodynamiczna przemian strukturalnych tworzyw cementowych, zarysowana już w pierwszym rozdziale niniejszej pracy, musi zostać urealniona. Urealnienie to musi uwzględniać możliwości wystąpienia braku pełnej hydratacji spoiwa, co przy analizowanych zwykle czasach obserwacji (nawet kilkuletnich) jest wysoce prawdopodobne. Oznacza to, że w praktyce ilość cząstek zdolnych do tworzenia więzi strukturalnych wynosi $n_{o,real}$ a nie n_o .

Jeżeli lewą stronę równania (1.36) pomnożymy przez pewien współczynnik zmniejszający $\kappa < 1$, otrzymamy:

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}_{t} = \mathbf{n}_{t, real}, \tag{3.22}$$

$$\kappa \cdot \mathbf{n}_{o} = \mathbf{n}_{o, \text{ real}}, \qquad (3.23)$$

$$\kappa \cdot \mathbf{n} = \mathbf{n}_{\text{real}} \tag{3.24}$$

Równanie (1.36) możemy zapisać w postaci:

 $n_{t,real} = n_{o,real} - n_{real} \tag{3.25}$

Zachodzi ponadto zależność:

$$n_{o,real} = n_o - n_{UH}, \qquad (3.26)$$

gdzie: n_{UH} - liczba cząstek niezhydratyzowanych.

Jeżeli równanie (3.26) wstawimy do (3.23), to po odpowiednich przekształceniach otrzymamy:

 $n_{\rm UH} = n_{\rm o}(1-\kappa) \tag{3.27}$

Przyjęty współczynnik zmniejszający κ wyraża wpływ redukcji aktywnych cząstek spoiwa, zdolnych do tworzenia więzi strukturalnych kontrolujących możliwą do uzyskania wytrzymałość końcową R ∞ - "poziom nasycenia" w rozważanym modelu logistycznym.

3.4.2. Fizykalna interpretacja wytrzymałości R_∞ - "poziomu nasycenia"

Podstawowym czynnikiem określającym wytrzymałość tworzywa cementowego jest liczba cząstek tworzących szkielet struktury stwardniałego żelu cementowego. Podejmowano różne próby określenia związku pomiędzy ilością cząstek związanych a wytrzymałością tworzywa. Przykłady takich rozważań można znaleźć w pracy [31] oraz w pracach K. Flagi [24, 25].

W świetle przeprowadzonych w rozdziale 1 rozważań wytrzymałość R_{∞} uzyskiwaną po czasie t $\rightarrow \infty$ możemy określić wzorem [83 ÷ 85, 88]:

$$\mathbf{R}_{\infty} = \mathbf{R}_{\mathbf{0}} \left(\mathbf{\mathcal{E}}_{\mathbf{p}_{\infty}} \right)^{\mathrm{f}} \exp \left[\mathbf{g} \left(1 - \mathbf{\mathcal{E}}_{\mathbf{p}_{\infty}} \right) \right]$$
(3.28)

Wartość E można określić zależnością:

$$\varepsilon_{p\infty} = \lim_{t \to \infty} \varepsilon_{p} \le \varepsilon_{p}$$
(3.29)

Wartości $\mathcal{E}_{p_{\alpha}}$ i $\mathcal{E}_{p_{max}}$ obliczyć można na podstawie odpowiednich parametrów struktury oraz stopnia hydratacji [60, 61, 83 ÷ 85, 88]. Współczynnik \mathcal{E}_{pmax} określa strukturalne uwarunkowania tworzywa. Oznacza to, że dla danej struktury istnieją fizykalne ograniczenia wynikające z deficytu wody w matrycy cementowej. Równanie (3.29) upoważnia do stwierdzenia, że pomiędzy R_{∞} (określoną na podstawie modelu logistycznego – równanie (3.9), rys. 3.1) a R_{max} (obliczoną na podstawie wzoru (3.28) dla wartości $\mathcal{E}_{p} = \mathcal{E}_{pmax}$) zachodzi zależność:

$$R_{\infty} \leq R_{max}$$
 (3.30)

Z równania (3.28) wynika ponadto, że dla $\mathcal{E}_{p} = 1$ wytrzymałość $R_{t} = R_{o}$. Musi zatem zachodzić zależność:

$$R_{max} \le R_{o} \tag{3.31}$$
3.5. Estymacja parametrów modelu

3.5.1. Metoda Hotellinga

Wyznaczenie wartości parametrów krzywej logistycznej jest problemem dość złożonym. Najbardziej znane w literaturze metody wyznaczania parametrów trendu logistycznego, takie jak metoda H. Hotellinga czy Tintnera, w pewnych sytuacjach zawodzą [11, 16, 18 \div 21, 31 \div 33]. Dzieje się tak, gdy pewne zaobserwowane wartości wykraczają poza "teoretyczny poziom nasycenia".

Mogłoby się również wydawać, że przy obecnym poziomie rozwoju analiz numerycznych wspomaganych bardzo "szybkimi" komputerami, estymacja parametrów trendu logistycznego jest problemem wyłącznie technicznym. Taka teza jest jednak nieprawdziwa. Przeprowadzone analizy numeryczne z wykorzystaniem znanych algorytmów, bazujących na metodzie najmniejszych kwadratów, nie dały spodziewanych rezultatów w zakresie wszystkich trzech poszukiwanych parametrów (a, b, c) trendu logistycznego.

Cytowana wcześniej metoda Hotellinga okazała się przydatna jedynie do wyznaczenia parametrów a i c krzywej logistycznej (równanie (3.17)).

Załóżmy, że dysponujemy szeregiem czasowym (t_i, y_i) (i = 1,, n). Z własności II (równanie (3.13)) krzywej logistycznej widzimy, że:

$$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial t} = c - \frac{c}{a}y$$
(3.32)

Z równania (3.22) wynika, że jeżeli wielkość y wzrasta według krzywej logistycznej (3.17), to stopa wzrostu y (por. równanie (3.16)) jest liniową funkcją y określoną równaniem (3.22). Z wyjściowych danych określonych szeregiem czasowym (t_i , y_i) (i = 1,, n) możemy obliczyć względne przyrosty:

$$u_{i} = \frac{y_{i+1} - y_{i}}{y_{i}} \quad (i = 1, \dots, n-1)$$
(3.33)

Traktując przyrosty u_i jako przybliżone wartości $\frac{\partial y}{\partial t} \frac{1}{y} dt$ w punktach, gdzie y = y_i,

możemy wyznaczyć metodą najmniejszych kwadratów linię prostą.

 $u = a_0 + a_1 y,$ (3.34)

najlepiej dopasowaną do punktów obserwacji o współrzędnych (u_i , y_i). Na podstawie obliczonych wartości a_0 i a_1 otrzymamy:

$$\mathbf{c} = \mathbf{a}_0 \tag{3.35}$$

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{c}}{\mathbf{a}_1} \tag{3.36}$$

Współczynnik korelacji liniowej r_u dla regresji (3.34) pozwoli na ocenę zgodności liniowego modelu z wynikami obserwacji [20, 21, 42, 49].

Wartość parametru b krzywej logistycznej (równanie (3.17)) można wyznaczyć w prosty sposób na podstawie regresji liniowej. Jeżeli równanie (3.17) odpowiednio przekształcimy i podzielimy stronami przez y, otrzymamy:

$$\frac{a}{y} - 1 = b \exp(-ct)$$
 (3.37)

Jeżeli przyjmiemy oznaczenia:

$$\frac{a}{v} - 1 = Y$$
, (3.38)

$$exp(-c t) = X,$$
 (3.39)

to otrzymamy liniowe równanie postaci:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{X} \tag{3.40}$$

Dysponując szeregiem (X_i, Y_i) (i = 1,n) i stosując metodę najmniejszych kwadratów możemy wyznaczyć linię prostą o równaniu (3.40), najlepiej dopasowaną do punktów obserwacji o współrzędnych (X_i, Y_i). Otrzymany tą drogą współczynnik b będzie ostatnim brakującym parametrem krzywej logistycznej (3.17), a współczynnik korelacji liniowej r_Y dla regresji (3.40) pozwoli na ocenę zgodności liniowego modelu z wynikami obserwacji [20, 21, 42, 49].

3.5.2. Metoda Monte Carlo

Estymacji parametrów modelu dokonano również w sposób niedeterministyczny za pomocą modelowania statystycznego metodą Monte Carlo [100]. Metoda Monte Carlo (m. M. C.) polega na losowym dobieraniu parametrów liczbowych i takim przeprowadzaniu pewnych procedur typu statystycznego, by prawdopodobieństwo najmniejszego odchylenia wartości obliczonej od wartości prawdziwej było jak największe (bliskie jedności). Jeżeli przyjmiemy, że k₁, k₂, k₃, k_n są kolejnymi wynikami otrzymanymi m. M. C., a wartość rzeczywista jest równa k, to m. M. C. Jest efektywna, jeśli dla dowolnie małej liczby $\varepsilon > 0$ zachodzi związek:

$$\lim_{n \to \infty} \mathbf{P}\left\{ \left| \mathbf{k}_{n} - \mathbf{k} \right| < \varepsilon \right\} = 1, \tag{3.41}$$

gdzie P – oznacza prawdopodobieństwo najmniejszego odchylenia wartości obliczonej m. M. C. od wartości prawdziwej.

Rozwój m. M. C. datuje się od powszechnego wprowadzenia elektronicznych maszyn cyfrowych do komputerowej symulacji zjawisk fizycznych. Nazwa pochodzi od miasta Monte Carlo. Kryptonimem "M. C." określano tajne obliczenia wykonywane w USA podczas drugiej wojny światowej przy opracowywaniu pierwszej bomby atomowej.

Abyronneys mangam 20, 9/10-1 _____9) (analys mainte a second constants) Dyronneys mangam 20, 9/10-1 _____9) (analys mainte a second constants) Stratitudes a second byronneys take provid a strategy (1000) and and Stratitudes and the position manyority of a second constants (2000) and and second and position manyority of a second constant (2000) and any second constants of the second constants (1000) and the second constants (2000) and the second second constants of the second constants (1000) and any second constant (2000) and the second second constants of the second constants (1000) and the second constants (2000) and the second second constants (1000) and any second constants (1000) and the second constants (1000) and the second constants (1000) and (1000) an

4. WERYFIKACJA LOGISTYCZNEGO MODELU TWARDNIENIA TWORZYW CEMENTOWYCH

4.1. Uwagi ogólne

Weryfikacji logistycznego modelu twardnienia tworzyw cementowych dokonano wykorzystując pięcioletnie obserwacje rozwoju współczynnika k (por. podrozdział 1.3.2) dla różnych betonów. Trend logistyczny w rozwoju współczynnika k badano za pomocą funkcji określonej równaniem (3.17) przyjmując, że:

$$k = y(t) = \frac{a}{1 + b \exp(-ct)}$$
(4.1)

Estymację parametrów a, b, c logistycznego modelu twardnienia analizowanych tworzyw cementowych przeprowadzono według algorytmów opisanych w podrozdziale 3.5 niniejszej pracy.

4.2. Metoda Hotellinga

4.2.1. Wyniki badań literaturowych

Trendu logistycznego poszukiwano analizując wyniki badań zaczerpnięte z literatury:

- serie L 11, L 12 [13]
- seria L 13 [3]
- serie L 2, L 3, L 4 [77]

Serie L 11 i L 12 dotyczą wyników badań współczynnika k dla zwykłych betonów żwirowych. Seria L 11 obejmuje wyniki badań w warunkach laboratoryjnych, natomiast seria L 12 wyniki uzyskane w warunkach panujących na budowie [13].

Seria L 13 zawiera wyniki określone z zalężności (5.7) podanej przez I. P. Aleksandrina [3].

Seria L 2 dotyczy wyników badań współczynnika k dla betonów wykonanych na bazie cementów szybkowiążących Z 35F, Z 45F [77]. Seria L 3 to wyniki badań dla betonów na cemencie Z 55 [77]. Seria L 4 zawiera wyniki badań dla betonów na cemencie Z25 oraz na cementach wolnowiążących Z35L i Z45L [77].

Wyniki badań współczynnika k dla betonów serii L 11 \div L 13 oraz L 2 \div L 4 przedstawiono w tabl. 4.1.

Wyniki badań współczynnika k dla betonów serii L 11 + L 13 oraz L 2 + L 4

Tablica 4.1

	Czas b	adania t		Wartość w	spółczynni	ka k dla be	etonów seri	ii
Lp.	dni	lata	L 11	L 12	L 13	L2	L 3	L4
1.	0,5	0,0014	-	-	-	-	-	-
2.	1	0,0027	-	-	0	0,230	0,300	-
3.	3	0,0082	0,350	0,350	0,330	0,530	0,580	0,370
4.	7	0,0192	0,600	0,600	0,580	0,720	0,760	0,420
5.	14	0,0384	0,800	0,800	0,790	0,890	0,820	0,840
6.	28	0,0767	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
7.	365	1,0	1,750	1,500	1,770	1,230	1,170	1,360
8.	730	2,0	2,000	1,650	1,980	1,255	1,180	1,400
9.	1095	3,0	2,100	1,750	2,100	1,260	1,190	1,420
10.	1460	4,0	2,200	1,830	2,190	1,265	1,200	1,430
11.	1825	5,0	2,300	1,900	2,250	1,270	1,200	1,440

Wyniki estymacji parametrów a i c (por. równania $(3.34) \div (3.36)$) modelu logistycznego (równanie (4.1)) dla betonów serii L 11 ÷ L 13 oraz L 2 ÷ L 4 przedstawiono na rys. 4.2 ÷ 4.7.



Rys. 4.2. Analiza regresji wyników badań serii L 11 względem równania (3.34) **Fig. 4.2.** Regression analysis of the test series L 11 results in relation to the equation (3.34)



Rys. 4.3. Analiza regresji wyników badań serii L 12 względem równania (3.34) **Fig. 4.3.** Regression analysis of the tesy series L 12 results in relation to the equation (3.34)







Rys. 4.5. Analiza regresji wyników badań serii L 2 względem równania (3.34) **Fig. 4.5.** Regression analysis of the tesy series L 2 results in relation to the equation (3.34)



Rys. 4.6. Analiza regresji wyników badań serii L 3 względem równania (3.34) **Fig. 4.6.** Regression analysis of the tesy series L 3 results in relation to the equation (3.34)





Wyniki estymacji parametru b (por. równania $(3.38) \div (3.40)$) modelu logistycznego (równanie (4.1)) dla betonów serii L 11 ÷ L 13 oraz L 2 ÷ L 4 przedstawiono na rys. 4.8 ÷ 4.13.







Rys. 4.9. Analiza regresji wyników badań serii L 12 względem równania (3.40) **Fig. 4.9.** Regression analysis of the tesy series L 12 results in relation to the equation (3.40)



Rys. 4.10. Analiza regresji wyników badań serii L 13 względem równania (3.40) **Fig. 4.10.** Regression analysis of the tesy series L 13 results in relation to the equation (3.40)



Rys. 4.11. Analiza regresji wyników badań serii L 2 względem równania (3.40) **Fig. 4.11.** Regression analysis of the tesy series L 2 results in relation to the equation (3.40)



Rys. 4.12. Analiza regresji wyników badań serii L 3 względem równania (3.40) **Fig. 4.12.** Regression analysis of the tesy series L 3 results in relation to the equation (3.40)



Rys. 4.13. Analiza regresji wyników badań serii L 4 względem równania (3.40) **Fig. 4.13.** Regression analysis of the tesy series L 4 results in relation to the equation (3.40)

Wyniki estymacji parametru a, b, c logistycznego modelu twardnienia betonów (równanie (4.1)) serii L 11 \div L 13 oraz L 2 \div L 4 przedstawiono w tabl. 4.2.

Tablica 4.2

Wyniki estymacji parametrów modelu dla betonów serii L 11 ÷ L 13 oraz L 2 + L 4

Seria betonu	а	с	ru	b	۲ _Y
L 11	2,2864	0,712	0,7940	48,060	0,7659
L 12	1,8519	0,7089	0,8803	36,895	0,8010
L 13	2,2405	0,7499	0,8110	56,130	0,7842
L 2	1,1919	1,1600	0,8775	13,603	0,9579
L 3	1,1400	0,9496	0,8904	7,448	0,9484
L 4	1,4511	0,7508	0,6827	28,878	0,6420
r _u – współczy	/nnik korelacj	i liniowej dla	regresji u = a	$\mathbf{a}_0 + \mathbf{a}_1 \mathbf{y} \ (\mathbf{c} = \mathbf{a}_0)$	$a = -\frac{c}{a_1})$
ry – współczy	ynnik korelac	ji liniowej dla	regresji $\mathbf{Y} = \mathbf{I}$	b · X	

Na rys. 4.14 \div 4.19 przedstawiono analizy regresji krzywoliniowej wyników badań współczynnika k dla betonów serii L 11 \div L 13 oraz L 2 \div L 4 względem krzywej logistycznej opisanej równaniem (4.1).



- Rys. 4.14. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań serii L 11 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.14. Curvilinear regression analyssis of the test series L 11 results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



- Rys. 4.15. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań serii L 12 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.15. Curvilinear regression analyssis of the test series L 12 results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



- Rys. 4.16. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań serii L 13 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.16. Curvilinear regression analyssis of the test series L 13 results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



- **Rys. 4.17.** Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań serii L 2 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.17. Curvilinear regression analyssis of the test series L 2 results in relation to the logistic curve of equation (4.1)
 - Construction of the second se second sec



- Rys. 4.18. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań serii L 3 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.18. Curvilinear regression analyssis of the test series L 3 results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



- Rys. 4.19. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań serii L 4 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.19. Curvilinear regression analyssis of the test series L 4 results in relation to the logistic curve of equation (4.1)

Wyniki obliczeń czasu krytycznego (t_{KR}), parametru a (poziom nasycenia) oraz a_{pocz} (poziom początkowy) dla betonów serii L 11 ÷ L 13 oraz L 2 ÷ L 4 przedstawiono w tabl. 4.3. W tej samej tablicy podano również wyniki obliczeń potencjału termodynamicznego aktywacji dla betonów serii L 11 \div L 13 oraz L 2 \div L 4 przeprowadzonych według zależności (3.7).

Tablica 4.3

Wyniki obliczeń czasu krytycznego t_{KR}, parametrów a oraz potencjału termodynamicznego aktywacji μ dla betonów serii L 11 + L 13 oraz L 2 + L 4

Seria betonu	a [-]	t _{kR} [doby]	µ x 10 ⁺²³ [kJ/cząstka]
L 11	2,2864	5,44	1,593
L 12	1,8519	5,09	1,484
L 13	2,2405	5,37	1,657
L 2	1,1919	2,25	1,074
L3	1,1400	2,11	0,826
L 4	1,4511	4,48	1,384
$t_{\rm KR} = \frac{1}{2} \ln b$	$\mu = kT$	ln b (z równa	ania (3.7))

4.2.2. Wyniki badań własnych

Identyfikacji trendu logistycznego dokonano analizując wyniki własnych badań rozpoczętych w grudniu 1994 r., a zakończonych w grudniu 1999 r. Analizowano siedem różnych betonów modyfikowanych i niemodyfikowanych, których receptury opracowano według zasad określonych na przykład w pracach [13, 39]. Podstawy projektowania betonów przypomniał ostatnio J. Śliwiński w pracach [81, 82]. Składy i charakterystyki fizyczne analizowanych betonów przedstawiono w tabl. 4.4. Szczegółowe informacje w zakresie doboru i charakterystyk zastosowanych w badaniach materiałów, opracowania receptur mieszanek betonowych oraz wyniki badań analizowanych betonów we wczesnym okresie ich twardnienia (do 28 dni) znaleźć można w pracach autora niniejszego opracowania [83 ÷ 86, 88].

Zgodnie z zasadami metrologii [22, 68] obiektem pomiaru była wybrana cecha betonu (wytrzymałość na ściskanie), która jako wielkość pomiarowa nie

Tablica 4.4

jest czasochłonna i jest łatwo sprawdzalna. Aby zjawiska ujęte w modelu były adekwatne do zjawisk zachodzących w rzeczywistości, próbki betonowe przechowywano w warunkach hydroizolowanych w temperaturze + 25 °C.

Wyniki pięcioletnich badań tych betonów w zakresie rozwoju ich wytrzymałości na ściskanie, określanej za pomocą współczynnika k (równanie (1.10)), przedstawiono w tabl. 4.5.

Wyniki estymacji parametru a i c (por. równania $(3.34) \div (3.36)$) modelu logistycznego (równanie (4.1)) dla betonów serii 1A i 1 ÷ 6 przedstawiono na rys. 4.20 ÷ 4.26.



Rys. 4.20. Analiza regresji wyników badań betonu 1A względem równania (3.34) **Fig. 4.20.** Regression analysis of the concrete 1A test results in relation to the equation (3.34)



Rys. 4.21. Analiza regresji wyników badań betonu 1 względem równania (3.34) **Fig. 4.21.** Regression analysis of the concrete 1 test results in relation to the equation (3.34)

-	Składnik, cecha fizvczna			Rodzaj I	mieszanki be	etonowej			UWAGI OGÓLNE
		1 A	4	2	3	4	5	9	
	$W (C + M_K)$	0,52	0,52	0,47	0,42	0,42	0,37	0,32	W – worla
	C [kg/m ³]	340,0	345,0	363,0	394,0	320,0	348,0	388,0	C - cement 45 Rejowrec
1	M _k [kg/m ³]	1		I	I	36,0	39,0	43,0	M _{ik} – mikrokrzemionka
1	SP [kg/m ³]	-	4,310	4,540	4,925	8,900	9,675	10,781	SP - uperplastyfikator
1	P [kg/m ³]	989,0	982,0	988,0	985,0	1003,0	992,0	988,0	McImeni L10/40%
	G [kg/m ³]	989,0	982,0	988,0	985,0	1003,0	992,0	988,0	$M_K/(M_K + C) = 10\%$
1	W [kg/m ³]	177,0	177,0	168,0	163,0	144,0	137,0	132,0	P, G - piasek, grys bazaltowy
	p _B [kg/m ³]	2495,0	2490,0	2512,0	2532,0	2515,0	2518,0	2550,0	p _B – gęstość pozoma
	P _{SB} [kg/m ³]	2519,0	2514,0	2533,0	2545,0	2552,0	2564,0	2577,0	mieszanki betonowej
	S [-]	066'0	066'0	0,992	0,995	0,985	0,982	066'0	PsB - gęstość mieszanki
	j[-]	0,010	0,010	0,008	0,005	0,015	0,018	0,010	betonowej
	Va [dm ³ /m ³]	10,0	10,0	8,0	5,0	15,0	18,0	10,0	j – jamistość
	Ve-Be [s]	10,5	7,0	8,0	8,0	9,5	10,5	9,0	S – szczelność mieszanki
	Rcol 15 [MPa]					1000	50.00		$S = \frac{p_B}{1 - S}$
	po 28 dniach	50.4	53.5	63,7	77,8	L'LL	86,4	93.5	P P SB
	w war. hydroizol.								V _a – objętość porów powietrznych w mieszance betonowej

- 52
ynni
półcz
WS
lych
wlast
badań
'yniki
3

Tablica 4.5

	_	_							_	_	1				
	9	0,173	0,317	0,496	0,655	0,807	1,000	1,318	1,346	1,360	1,368 .	1,368	0,32	+	+
	5	0,112	0,190	0,492	0,726	0,917	1,000	1,194	1,216	1,226	1,232	1,236	0,37	+	+
dla betonu	4	0,086	0,166	0,402	0,647	0,849	1,000	1,126	1,156	1,171	1,178	1,184	0,42	+	+
spółczynnika k o	З	0,109	0,210	0,470	0,671	0,836	1,000	1,321	1,393	1,430	1,452	1,471	0,42	+	
Wartość ws	2	0,120	0,235	0,501	0,649	0,919	1,000	1,320	1,388	1,420	1,440	1,462	0,47	÷	I
	1	0,099	0,180	0,470	0,695	0,877	1,000	1,323	1,384	1,418	1,437	1,454	0,52	+	I
	1 A	0,090	0,280	0,530	0,730	0,800	1,000	1,090	1,120	1,140	1,150	1,160	0,52	1	I
adania t	lata	0,0014	0,0027	0,0082	0,0192	0,0384	0,0767	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	$V(C + M_K)$	superplast. P	nikrokrzem. I _k
Czas bé	dni	0,5	1	3	7	14	28	365	730	1095	1460	1825	Wskaźnik V	Obecnosć S	Obecność n M
2	j	1	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8	6	10.	11.	12.	13.	14.



Rys. 4.22. Analiza regresji wyników badań betonu 2 względem równania (3.34) **Fig. 4.22.** Regression analysis of the concrete 2 test results in relation to the equation (3.34)



Rys. 4.23. Analiza regresji wyników badań betonu 3 względem równania (3.34) **Fig. 4.23.** Regression analysis of the concrete 3 test results in relation to the equation (3.34)



Rys. 4.24. Analiza regresji wyników badań betonu 4 względem równania (3.34) **Fig. 4.24.** Regression analysis of the concrete 4 test results in relation to the equation (3.34)



Rys. 4.25. Analiza regresji wyników badań betonu 5 względem równania (3.34) **Fig. 4.25.** Regression analysis of the concrete 5 test results in relation to the equation (3.34)



Rys. 4.26. Analiza regresji wyników badań betonu 6 względem równania (3.34) **Fig. 4.26.** Regression analysis of the concrete 6 test results in relation to the equation (3.34)

Wyniki estymacji parametru b (por. równania $(3.38) \div (3.40)$) modelu logistycznego (równanie (4.1)) dla betonów serii 1A i 1 ÷ 6 przedstawiono na rys. $4.27 \div 4.33$.



Rys. 4.27. Analiza regresji wyników badań betonu 1A względem równania (3.40) **Fig. 4.27.** Regression analysis of the concrete 1A test results in relation to the equation (3.40)



Rys. 4.28. Analiza regresji wyników badań betonu 1 względem równania (3.40) **Fig. 4.28.** Regression analysis of the concrete 1 test results in relation to the equation (3.40)



Rys. 4.29. Analiza regresji wyników badań betonu 2 względem równania (3.40) **Fig. 4.29.** Regression analysis of the concrete 2 test results in relation to the equation (3.40)





Rys. 4.30. Analiza regresji wyników badań betonu 3 względem równańia (3.40) **Fig. 4.30.** Regression analysis of the concrete 3 test results in relation to the equation (3.40)



Rys. 4.31. Analiza regresji wyników badań betonu 4 względem równania (3.40) **Fig. 4.31.** Regression analysis of the concrete 4 test results in relation to the equation (3.40)



Rys. 4.32. Analiza regresji wyników badań betonu 5 względem równania (3.40) **Fig. 4.32.** Regression analysis of the concrete 5 test results in relation to the equation (3.40)



Rys. 4.33. Analiza regresji wyników badań betonu 6 względem równania (3.40) **Fig. 4.33.** Regression analysis of the concrete 6 test results in relation to the equation (3.40)

Wyniki estymacji parametrów a, b, c logistycznego modelu twardnienia betonów 1A i 1 ÷ 6 przedstawiono w tablicy 4.6.

Tablica 4.6

Wyniki estymacji	parametrów	modelu dla	betonów:	1 A,	$1 \div ($	5
------------------	------------	------------	----------	------	------------	---

Beton	W/(C + M _K)	а	С	r _u	b	٢ _Y
1A	0,52	1,0475	1,5969	0,8777	14,6290	0,9946
1	0,52	1,3389	1,1078	0,8393	21,3110	0,9909
2	0,47	1,3566	0,9831	0,8968	15,8250	0,9803
3	0,42	1,3646	0,9948	0,8907	17,9440	0,9835
4	0,42	1,1240	1,1789	0,9310	21,1420	0,9905
5	0,37	1,1716	1,1484	0,8515	16,7420	0,9934
6	0,32	1,3453	0,7418	0,9247	8,9709	0,9589

Beton 1A zawiera tylko cement (C).

Betony 1 ÷ 3 zawierają cement (C) i superplastyfikator (SP).

Betony 4 ÷ 6 zawierają cement (C), superplastyfikator (SP)

i mikrokrzemionkę (M_K).

 $r_u - współczynnik korelacji liniowej dla regresji <math>\mathbf{u} = \mathbf{a}_0 + \mathbf{a}_1 \mathbf{y} \ (c = a_0, a = -\frac{c}{a_1})$

 r_{Y} – współczynnik korelacji liniowej dla regresji Y = b · X

Na rys. $4.34 \div 4.40$ przedstawiono analizę regresji krzywoliniowej wyników badań współczynnika k dla betonów 1A i $1 \div 6$ względem krzywej logistycznej opisanej równaniem (4.1).



Rys. 4.34. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań betonu 1A względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)



Fig. 4.34. Curvilinear regression analysis of the concrete 1A test results in relation to the logistic curve of equation (4.1)

- **Rys. 4.35.** Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań betonu 1 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.35. Curvilinear regression analysis of the concrete 1 test results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



- Rys. 4.36. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań betonu 2 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.36. Curvilinear regression analysis of the concrete 2 test results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



- Rys. 4.37. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań betonu 3 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.37. Curvilinear regression analysis of the concrete 3 test results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



- **Rys. 4.38.** Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań betonu 4 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.38. Curvilinear regression analysis of the concrete 4 test results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



- **Rys. 4.39.** Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań betonu 5 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.39. Curvilinear regression analysis of the concrete 5 test results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



- Rys. 4.40. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań betonu 6 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.40. Curvilinear regression analysis of the concrete 6 test results in relation to the logistic curve of equation (4.1)

Wyniki obliczeń czasu krytycznego (t_{KR}) parametru a (poziom nasycenia), a_{max} oraz a_{teor} przedstawiono w tabl. 4.7. W tej samej tablicy podano również wyniki obliczeń potencjału termodynamicznego aktywacji dla betonów 1A i 1 ÷ 6 przeprowadzonych na podstawie zależności (3.7).

Tablica 4.7

Wyniki obliczeń czasu krytycznego t_{KR}, parametrów a (a_{pocz}, a_{max}, a_{teor}) oraz potencjału termodynamicznego aktywacji µ dla betonów: 1 A, 1 ÷ 6.

96

Beton	W/(C+M _K)	t _{KR} [doba]	a [-]	a _{max} [-]	a _{teor} [-]	μ x 10 ⁺²³ [kJ/cząstka]
1A	0,52	1,68	1,0475	1,3592	2,1610	1,104
1	0,52	2,76	1,3389	1,8729	2,9032	1,259
2	0,47	2,81	1,3566	1,9680	2,4968	1,136
3	0,42	2,90	1,3646	1,9253	2,0580	1,188
4	0,42	2,59	1,1240	1,2619	2,4880	1,255
5	0,37	2,45	1,1716	1,2886	2,2031	1,159
6	0,32	2,96	1,3453	1,4302	2,0014	0,903

Beton 1A zawiera tylko cement (C).

Betony 1 ÷ 3 zawierają cement (C) i superplastyfikator (SP). Betony 4 ÷ 6 zawierają cement (C), superplastyfikator (SP) i mikrokrzemionkę (M_K).

 $t_{KR} = \frac{1}{c} \ln b \quad a_{max}, \ a_{teor} \ wedlug [85, 88]$ $\mu = kT \cdot \ln b \ (z \ równania (3.7))$

4.3. Metoda Monte Carlo

4.3.1. Wyniki badań literaturowych

Parametry logistycznego modelu twardnienia określono za pomocą m. M. C., wykorzystując wyniki badań współczynnika k dla betonów serii L11 \div L13 oraz L2 + L4 przedstawione w tabl. 4.1. Są to więc te same wyniki badań literaturowych, które wykorzystano do poszukiwania trendu logistycznego metodą Hotellinga (patrz podrozdział 4.2.1).

Wyniki estymacji parametrów: a, b, c logistycznego modelu twardnienia betonów (równanie (4.1)) serii L11 + L13 oraz L2 + L4 przedstawiono w tabl. 4.8.

Tablica 4	1.8
-----------	-----

Wyniki estymacji parametrów modelu dla betonów serii L11 * L13 oraz L2 + L4

Seria betonu	а	b	С	r
L 11	2,0282	10,0769	0,0998	0,9657
L 12	1,7001	12,2314	0,1175	0,9641
L 13	2,0282	10,0769	0,0998	0,9702
L 2	1,0672	10,0220	0,5780	0,9045
L 3	1,0025	11,9446	0,7880	0,8757
L 4	1,2176	9,6100	0,2933	0,9094
r – współczyn	nik korelacji k	rzywoliniowej		

Na rys. 4.41÷4.46 przedstawiono analizy regresji krzywoliniowej wyników badań współczynnika k dla betonów serii L11 ÷ L13 oraz L2 ÷ L4 względem krzywej logistycznej opisanej równaniem (4.1).



Rys. 4.41. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań serii L11 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)

Fig. 4.41. Curvilinear regression analysis of the test series L11 results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



- Rys. 4.42. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań serii L12 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.42. Curvilinear regression analysis of the test series L12 results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



- Rys. 4.43. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań serii L13 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.43. Curvilinear regression analysis of the test series L13 results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



Rys. 4.44. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań serii L2 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)

czas (doby)

28

365

730

1095

7

1

3

14

1460 1825

Fig. 4.44. Curvilinear regression analysis of the test series L2 results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



- Rys. 4.45. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań serii L3 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.45. Curvilinear regression analysis of the test series L3 results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



Rys. 4.46. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań serii L4 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)

Fig. 4.46. Curvilinear regression analysis of the test series L4 results in relation to the logistic curve of equation (4.1)

Wyniki obliczeń czasu krytycznego (t_{KR}), parametru a (poziom nasycenia), a_{pocz.} (poziom początkowy) oraz potencjału termodynamicznego aktywacji μ dla betonów serii L11 ÷ L13 oraz L2 ÷ L4 przedstawiono w tabl. 4.9.

Tablica 4.9

Wyniki obliczeń parametrów a czasu krytycznego t_{KR} oraz potencjału termodynamicznego aktywacji μ dla serii L11 ÷ L13 oraz L2 ÷ L4

Seria betonu	a [-]	t _{ĸR} [doby]	μ x 10 ⁺²³ [kJ/cząstka]
L 11	2,0282	23,15	0,9505
L 12	1,7001	21,31	1,0302
L 13	2,0282	23,15	0,9505
L 2	1,0672	3,99	0,9483
L 3	1,0025	3,15	1,020
L 4	1,2176	7,71	0,9310
$t_{\rm KR} = \frac{1}{c} \ln b$, μ = kT	In b (z równa	nia (3.7))

4.3.2. Wyniki badań własnych

Identyfikacji trendu logistycznego dokonano za pomocą m. M. C., wykorzystując wyniki badań własnych współczynnika k przedstawione w tabl. 4.5. Składy oraz charakterystyki fizyczne analizowanych betonów przedstawiono w tabl. 4.4. Oznacza to, że analizowano wyniki badań własnych, które wcześniej wykorzystano do poszukiwania trendu logistycznego metodą Hotellinga (patrz podrozdział 4.2.2).

Wyniki estymacji parametrów: a, b, c logistycznego modelu twardnienia betonów (równanie (4.1)) 1A i 1 ÷ 6 przedstawiono w tabl. 4.10.

Tablica 4.10

Wyniki estymacji parametrów modelu dla betonów: 1 A, 1 ÷ 6

Beton	W/(C + M _K)	а	с	b	r
1A	0,52	1,0251	3,0579	0,2176	0,9670
1	0,52	1,2364	3,4650	0,1825	0,9646
2	0,47	1,2653	4,5727	0,1456	0,9686
3	0,42	1,3959	4,5654	0,1260	0,9711
4	0,42	1,0577	6,4728	0,3207	0,9786
5	0,37	1,0800	15,5579	0,6174	0,9533
6	0,32	1,1896	3,6987	0,1535	0,9727

Na rys. 4.47÷4.53 przedstawiono analizy regresji krzywoliniowej wyników badań własnych współczynnika k dla betonów: 1A i 1÷6 względem krzywej logistycznej opisanej równaniem (4.1).



Rys. 4.47. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań betonu 1A względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)

Fig. 4.47. Curvilinear regression analysis of the concrete 1A test results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



- **Rys. 4.48.** Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań betonu 1 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.48. Curvilinear regression analysis of the concrete 1 test results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



Rys. 4.49. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań betonu 2 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)

Fig. 4.49. Curvilinear regression analysis of the concrete 2 test results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



- Rys. 4.50. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań betonu 3 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.50. Curvilinear regression analysis of the concrete 3 test results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



Rys. 4.51. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań betonu 4 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)

Fig. 4.51. Curvilinear regression analysis of the concrete 4 test results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



- **Rys. 4.52.** Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań betonu 5 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.52. Curvilinear regression analysis of the concrete 5 test results in relation to the logistic curve of equation (4.1)



- Rys. 4.53. Analiza regresji krzywoliniowej wyników badań betonu 6 względem krzywej logistycznej o równaniu (4.1)
- Fig. 4.53. Curvilinear regression analysis of the concrete 6 test results in relation to the logistic curve of equation (4.1)

Wyniki obliczeń czasu krytycznego (t_{KR}), parametru a i a_{pocz} oraz potencjału termodynamicznego aktywacji μ dla betonów: 1A, 1+6 przedstawiono w tabl. 4.11.

Tablica 4.11

Wyniki obliczeń czasu krytycznego t_{KR} , parametrów a (a_{max}, a_{teor}) oraz potencjału termodynamicznego aktywacji μ dla betonów: 1 A, 1 ÷ 6

Beton	W/(C+M _K)	t _{KR} [doba]	a [-]	a _{max} [-]	a _{teor} [-]	μ x 10 ⁺²³ [kJ/cząstka]
1A	0,52	5,14	1,0251	1,3592	2,1610	0,4599
1	0,52	6,81	1,2364	1,8729	2,9032	0,5113
2	0,47	10,44	1,2653	1,9680	2,4968	0,6254
3	0,42	12,05	1,3959	1,9253	2,0580	0,6248
4	0,42	5,83	1,0577	1,2619	2,4880	0,7684
5	0,37	4,44	1,0800	1,2886	2,2031	1,1292
6	0,32	8,52	1,1896	1,4302	2,0014	0,5382

Beton 1A zawiera tylko cement (C).

Betony 1 ÷ 3 zawierają cement (C) i superplastyfikator (SP). Betony 4 ÷ 6 zawierają cement (C), superplastyfikator (SP) i mikrokrzemionkę (M_K).

 $t_{KR} = \frac{1}{c} \ln b \qquad a_{max}, \ a_{teor} \ według [85, 88]$ $\mu = kT \cdot \ln b \qquad (z równania (3.7))$

5. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ WERYFIKACYJNYCH

5.1. Uwagi formalne

Badania kinetyki twardnienia tworzyw cementowych, prowadzone za pomocą pomiaru wytrzymałości na ściskanie, pozwoliły na zaobserwowanie charakterystycznych dla trendu logistycznego zjawisk [11, 18, 19, 31 \div 33, 56]. Analizowano rozwój wytrzymałości względnej, uzyskiwanej jako iloraz wytrzymałości betonu po czasie t oraz wytrzymałości 28-dniowej (patrz równanie (1.9) i (1.10).

Zaobserwowano, że wytrzymałość względna z początku rośnie szybko, osiągając po upływie czasu krytycznego t_{KR} połowę wartości końcowej – poziomu nasycenia a.

Po przekroczeniu czasu krytycznego prędkość wzrostu wytrzymałości względnej zaczyna słabnąć. Pod koniec obserwacji wytrzymałość względna stabilizuje się, osiągając poziom nasycenia a.

Rozwój wytrzymałości względnej dobrze opisuje krzywa logistyczna o równaniu (4.1). Równanie to wyprowadzono na podstawie analizy termodynamiki procesu twardnienia tworzywa cementowego przy wykorzystaniu elementów termodynamiki statystycznej.

Parametry krzywej logistycznej ustalone dwiema metodami, tj. metodą Hotelinga (m. H.) oraz metodą Monte Carlo (m. M. C.), istotnie różnią się między sobą. Stwierdzono ponadto, że krzywe logistyczne, których parametry określono m. M. C., zdecydowanie lepiej pasują do wyników badań i to zarówno literaturowych, jak i własnych.

Porównania wybranych metod estymacji parametrów logistycznego modelu twardnienia tworzyw cementowych dokonano na podstawie analizy: współczynników korelacji krzywoliniowej, maksymalnych odchyleń krzywej od

participation and an end of the second second

the tax is a second sec

wartości doświadczalnych oraz globalnych błędów kwadratowych. Wyniki analizy przedstawiono w tabl. 5.1 (wyniki badań literaturowych) i 5.2 (wyniki badań własnych).

Tablica 5.1

Wyniki porównania wybranych metod estymacji parametrów; model dla betonów	v
serii L11 ÷ L13 i L2 ÷ L4	

Serie hotonu	٨	letoda Hotellin	ga	Me	etoda Monte C	arlo
Sena belonu	wsp. korel.	max odchyl.	błąd glob. kw.	wsp. korel.	max odchyl.	błąd glob. kw.
L 11	0,6630	1,4813	5,5293	0,9657	0,2782	0,4578
L 12	0,6955	1,0486	2,7774	0,9641	0,3333	0,3964
L 13	0,6605	1,4470	5,2778	0,9702	0,2582	0,4021
L 2	0,8330	0,4671	0,4829	0,9045	0,2028	0,2907
L 3	0,8477	0,3691	0,3583	0,8757	0,1975	0,2893
L 4	0,7028	0,8411	1,3102	0,9094	0,2223	0,3505

Tablica 5.2

Wyniki porównania wybranych metod estymacji parametrów; model dla betonów serii 1A i 1 ÷ 6

Soria botonu	N	letoda Hotellin	ga	Me	etoda Monte Ca	arlo
Sena Detonu	wsp. korel.	max odchyl.	błąd glob. kw.	wsp. korel.	max odchyl.	błąd glob. kw.
1A	0,8769	0,4040	0,3687	0,9670	0,1839	0,1350
1	0,8697	0,6318	0,8415	0,9646	0,2176	0,2699
2	0,8622	0,6859	0,8731	0,9686	0,1967	0,2348
3	0,8586	0,6708	0,9495	0,9711	0,2310	0,1530
4	0,9063	0,4708	0,4090	0,9786	0,1371	0,0957
5	0,9152	0,4393	0,3743	0,9533	0,1781	0,1988
6	0,8592	0,6264	0,8421	0,9727	0,1784	0,1981

Analiza porównawcza wybranych metod estymacji parametrów logistycznego modelu twardnienia tworzyw cementowych wykazała, że m. M. C. pozwala na lepsze dopasowanie krzywej logistycznej do wyników badań w porównaniu z m. H. Zaobserwowano wzrost współczynnika korelacji nawet o ponad 45% (seria L 11, L 13). Przy zastosowaniu m. M. C. występuje bardzo dobra zgodność wyników badań z wartościami uzyskanymi na podstawie modelu logistycznego w całym zakresie obserwacji. Zastosowanie zaś m. H. pozwala na dobre dopasowanie krzywej logistycznej do wyników badań jedynie w początkowym oraz końcowym okresie twardnienia tworzyw cementowych. Maksymalne odchylenie krzywej logistycznej od wyników badań w przypadku m. M. C. wynosi 0,1975 \div 0,3333 przy analizie wyników badań literaturowych oraz 0,1371 \div 0,2310 przy analizie wyników badań własnych.

Maksymalne odchylenie krzywej logistycznej od wyników badań w przypadku m. H. wynosi 0,3691 ÷ 1,4813 przy analizie wyników badań literaturowych oraz 0,4040 ÷ 0,6859 przy analizie wyników badań własnych.

Analiza porównawcza prowadzi do wniosku, że maksymalne odchylenie krzywej logistycznej w przypadku m. H. osiąga wartości 1,9 ÷ 5,3 razy większe od wartości uzyskiwanych w przypadku zastosowania m. M. C.

Globalny błąd kwadratowy dopasowania krzywej logistycznej do wyników badań, obliczony w przypadku zastosowania m. H., osiąga wartości $1,2 \div 13,1$ razy większe od wartości uzyskiwanych w przypadku zastosowania m. M. C.

Analiza serii badań literaturowych oraz badań własnych prowadzi do wniosku, że w procesie twardnienia tworzyw cementowych występuje trend logistyczny. Dobra zgodność wyników badań i wartości obliczonych na podstawie równania krzywej logistycznej (równanie (4.1)) świadczy o występowaniu tegoż właśnie trendu logistycznego.

Analiza porównawcza wybranych metod estymacji parametrów trendu logistycznego w procesie twardnienia tworzyw cementowych wykazała, że bardziej przydatna do tego celu jest z całą pewnością m. M. C. Dlatego też do dalszych analiz wykorzystane zostaną wyniki uzyskane za pomocą m. M. C.

Trend logistyczny ujawniający się już w postaci wysokich wartości współczynnika korelacji krzywoliniowej o trendzie logistycznym, ujawniającym

się w procesie twardnienia tworzyw cementowych, mogą świadczyć między innymi odpowiednio duże wartości współczynników korelacji krzywoliniowej wyników badań względem krzywej logistycznej. Na podstawie kryteriów opracowanych przez J. P. Guilforda, zaczerpniętych z pracy [49], można stwierdzić, że uzyskano wysokie (seria L3) oraz bardzo wysokie (serie pozostałe) korelacje wyników badań względem krzywej logistycznej (por. tabl. 5.1. i 5.2.).

5.2. Czas krytyczny t_{KR}

k

Badanie krzywej logistycznej określonej równaniem (4.1) (por. podrozdział 3.2) pozwala na identyfikację punktu przegięcia tej funkcji – rys. 3.1 (własność III – równanie (3.14)). Z własności IV krzywej logistycznej (równanie (3.15)) wynika, że dla:

$$= t_{\rm KR} = \frac{1}{2} \ln b$$
 (5.1)

$$= y(t_{KR}) = \frac{1}{2}a$$
 (5.2)

Punkt o współrzędnych $(\frac{1}{c} \ln b, \frac{1}{2} a)$ jest punktem przegięcia krzywej logistycznej [18, 31 ÷ 33].

Wyprowadzone na podstawie rozważań termodynamicznych równanie (3.6) odzwierciedla konsekwencje przemian energetycznych, towarzyszących procesowi twardnienia tworzyw cementowych.

Parametr c występujący w logistycznym modelu twardnienia, opisanym równaniem (4.1), pozwala zidentyfikować ważną, termodynamiczną funkcję stanu kluczowej (uogólnionej) cząstki analizowanego tworzywa cementowego – energię wewnętrzną. Zmiany energii wewnętrznej cząstki mogą być zidentyfikowane na podstawie równania (3.8), które po przekształceniu przybierze postać:

$$E = c kT \cdot t$$
 (5.3)

Z równania (5.3) wynika, że energia wewnętrzna cząstki kluczowej jest liniową funkcją czasu, a c [cząstka $^{-1} \cdot doba^{-1}$] jest zaś parametrem kinetycznym zmian energetycznych. Na podstawie równania (5.3) możemy również wyznaczyć czas, po którym spełniony będzie warunek:

$$E = \mu \tag{5.4}$$

Po podstawieniu (5.4) do (5.3) i odpowiednim przekształceniu otrzymamy:

$$t_{\mu} = \frac{\mu}{c \cdot kT}$$
(5.5)

Jeżeli do równania (5.5) wstawimy zamiast μ wartość wyznaczoną z równania (3.7), to po podzieleniu licznika i mianownika prawej strony równania (5.5) przez kT otrzymamy:

$$t_{\mu} = \frac{1}{c} \ln b \tag{5.6}$$

Widzimy więc, że równania (5.1) i (5.6) mają identyczną postać, z której wynika że:

$$t_{\mu} = t_{\rm KR} \tag{5.7}$$

5.2.1. Zwykłe tworzywa cementowe

Określone na podstawie analizy statystycznej wartości czasów krytycznych t_{KR} dla wszystkich analizowanych betonów przedstawiono w tabl. 4.9. i 4.11. Wykresy porównawcze parametrów t_{KR} przedstawiono na rys. 5.1 i 5.2.



- **Rys. 5.1.** Wykres porównawczy czasów krytycznych t_{KR} [doby] obliczonych dla betonów serii L11 + L13
- Fig. 5.1. Comparative graph of critical times t_{kr} [days] calculated for concrete series $L11 \div L13$



Rys. 5.2. Wykres porównawczy czasów krytycznych t_{KR} [doby] obliczonych dla betonów serii L2 ÷ L4

Fig. 5.2. Comparative graph of critical times t_{kr} [days] calculated for concrete series L2 ÷ L4

Dla betonu zwykłego, analizowanego w badaniach własnych (beton 1A), wartość $t_{KR} = 5,14$ doby.

Wyraźne różnice wartości czasów krytycznych zaobserwowano dla serii $L2 \div L4$. Różnice te spowodowane są odmiennymi właściwościami zastosowanych cementów [13, 34, 53, 54, 63 ÷ 65, 77, 78, 87].

Czas krytyczny t_{KR} dla betonu na cemencie wolnowiążącym (seria L4) jest prawie dwukrotnie dłuższy w porównaniu z czasem t_{KR} obliczonym dla betonu na cemencie szybkowiążącym (seria L2). Podobne relacje zachodzą przy porównaniu czasów krytycznych dla betonu serii L4 (cement wolnowiążący) i L3 (cement wysokiej klasy). W tym przypadku wartość t_{KR} dla serii L4 jest ponad dwukrotnie wyższa niż dla serii L3.

Wartości t_{KR} określone dla betonów serii L11 ÷ L13 są porównywalne, a obserwowane różnice nie przekraczają 6 %.

Twardnienie betonu zwykłego w warunkach laboratoryjnych (seria L11) oraz w warunkach panujących na budowie (seria L12) nie spowodowało istotnych różnic w wartościach t_{KR} .

Czasy krytyczne ustalone dla betonów serii L4 zdecydowanie różnią się między sobą mimo zastosowania cementów o podobnych właściwościach. Czas krytyczny dla serii L4 i 1A jest prawie o trzy doby dłuższy od czasu uzyskanego dla betonu 1A. Tak duża różnica spowodowana jest, jak się wydaje, odmiennymi właściwościami zastosowanych kruszyw. W betonach serii L4 zastosowano kruszywo żwirowe, natomiast w betonie 1A grys bazaltowy, którego większa powierzchnia właściwa mogła wpłynąć na proces dyfuzji cząstek, kontrolujący proces twardnienia tworzywa cementowego.

5.2.2. Efekty modyfikacji

Badania własne prowadzone na betonach 1A, $1 \div 6$ (por. tabl. 4.11) pozwoliły na identyfikację wpływu modyfikacji matrycy cementowej na długość czasu krytycznego t_{KR}. Możliwa również jest analiza wpływu wskaźnika wodnospoiwowego na wartość t_{KR}. Wykres porównawczy parametrów t_{KR} przedstawiono na rys. 5.3, natomiast konkretne wartości t_{KR} podano w tabl. 4.11.



Rys. 5.3. Wykres zależności czasu krytycznego (t_{KR}) od wskaźnika wodnospoiwowego dla betonów 1A,1 + 6

Fig. 5.3. Graph of dependence of critical time (t_{KR}) on the water-binder ratio for concretes $1A, 1 \div 6$

Wyniki analiz wskazują, że istnieje bardzo ścisły związek pomiędzy właściwościami matrycy cementowej i czasem krytycznym. Zaobserwowano wydłużenie czasu krytycznego zarówno dla betonów modyfikowanych superplastyfikatorem (beton $1 \div 3$), jak i superplastyfikatorem i mikrokrzemionką (beton 4 i 6) w porównaniu z czasem krytycznym ustalonym dla betonu bez dodatków (beton 1A). Jedynie w betonie 5 zaobserwowano redukcję t_{KR} o około 14%.

Analiza otrzymanych wyników wskazuje, że oddziaływanie superplastyfikatora powoduje wydłużenie czasu krytycznego dla betonu 1 o około 33% w porównaniu z betonem 1A bez domieszki superplastyfikatora, pomimo że betony te charakteryzują się identycznymi wartościami wskaźnika wodnospoiwowego.

Łączne oddziaływanie superplastyfikatora i mikrokrzemionki wpływa redukująco na czas krytyczny. Efekt taki zaobserwowano dla betonu $4(SP+M_K)$ w porównaniu z betonem 3 (SP). Czas krytyczny dla betonu 4 jest krótszy o około 50 % w porównaniu z czasem krytycznym ustalonym dla betonu 3.

Efekt pierwszy, czyli wydłużenie czasu krytycznego dla betonu l w porównaniu z betonem 1A spowodowany jest hamującym wpływem superplastyfikatora na proces hydratacji spoiwa. W początkowej fazie tego procesu zaabsorbowany na powierzchniach ziaren cementu superplastyfikator utrudnia dyfuzję cząsteczek wody w kierunku tych ziaren [52, 54, 88, 96, 97].

Efekt drugi, czyli redukcja czasu krytycznego dla betonu 4 w porównaniu z betonem 3, spowodowany jest aktywnym wpływem mikrokrzemionki na hydratację spoiwa [33, 52, 54, 96, 97]. Osłabia ona hamujący wpływ superplastyfikatora z uwagi na bardzo dużą powierzchnię właściwą (około 60 razy większą od cementu [88]). Nadmiar energii powierzchniowej mikrokrzemionki [5, 7, 14, 78, 90] może być zredukowany w wyniku adsorpcji cząstek superplastyfikatora, co osłabia blokadę procesu dyfuzji cząsteczek wody w kierunku ziaren cementu. Mikrokrzemionka wchodzi ponadto w reakcję z Ca(OH)₂, co z kolei przyspiesza dyfuzję jonów wapniowych Ca⁺² z ziaren cementu do roztworu [52, 54, 96, 97].

W betonach modyfikowanych tylko superplastyfikatorem (betony 1÷ 3) ujawniono prawie liniową, odwrotnie proporcjonalną, zależność czasu krytycznego od wskaźnika wodnospoiwowego (rys. 5.3.).

W betonach 4 \div 6, zawierających zarówno superplastyfikator jak i mikrokrzemionkę, stwierdzono nieliniową zależność czasu krytycznego od wskaźnika wodnospoiwowego z lokalnym minimum przy W/(C + M_K) \cong 0,37 (rys. 5.3).

5.3. Poziom nasycenia a

Zdefiniowany w podrozdziale 3.2 poziom nasycenia a, kontrolowany uwarunkowaniami strukturalnymi (por. podrozdz. 3.4.2), spełniać musi zależność:

$$a \leq a_{\max} \leq a_{teor}$$
 (5.8)

Równanie (5.8), przedstawiające matematyczny model uwarunkowań strukturalnych, pozwala na określenie granicznych wartości poziomu nasycenia.

Możliwe to jest jednak, gdy znane są parametry strukturalne spoiwa oraz stopień przemian strukturalnych, kontrolowany zaawansowaniem procesu hydratacji spoiwa. Zagadnienia te były przedmiotem rozważań autora w pracy [88]. Końcowe wyniki tych rozważań przedstawiono także w pracach [83, 85].

5.3.1. Tworzywa zwykłe

Wyniki analiz modelu logistycznego, określonego równaniem (4.1), dla tworzyw cementowych serii L11 \div L13, L2 \div L4 oraz 1A w zakresie poziomu nasycenia a przedstawiono w tabl. 4.9 i 4.11. Wykresy porównawcze parametrów a przedstawiono zaś na rys. 5.4 i 5.5.







Rys. 5.5. Wykres porównawczy parametrów a obliczonych dla betonów serii $L2 \div L4$ **Fig. 5.5.** Comparative graph of parameters a calculated for concrete series $L2 \div L4$ Dla betonu zwykłego, analizowanego w badaniach własnych (beton 1A), poziom nasycenia a = 1,0251 i zbliżony jest do wartości uzyskanej dla serii L3 (cement wysokiej klasy).

Uzyskane dla serii L2 \div L4 wyniki ujawniły znaczny wpływ rodzaju cementu na wartość parametru a. Dla betonu L4 (cement wolnowiążący) uzyskano wartość poziomu nasycenia o ponad 14% wyższą w porównaniu z betonem L2 (cement szybkowiążący). Związane jest to, jak się wydaje, z większą zawartością niezhdratyzowanych ziaren cementu w betonie L2 w porównaniu z betonem L4, zawierającym relatywnie więcej fazy C – S – H, czyli więzi strukturalnych, kontrolujących wytrzymałość mechaniczną tworzywa cementowego.

Znaczne różnice wartości parametru a obserwowane w betonach serii L11 i L12 spowodowane są zapewne deficytem wody w betonie twardniejącym w warunkach panujących na budowie (seria L12).

5.3.2. Efekty modyfikacji

Badania własne prowadzone na betonach 1A, $1 \div 6$ (por. tabl. 4.11) pozwoliły również na identyfikację wpływu modyfikacji matrycy cementowej na wartość parametru a. Wyniki badań zamieszczone w pracach [83, 85, 88] pozwalają również na analizę uwarunkowań strukturalnych poziomu nasycenia. Wyniki badań parametrów a, a_{max} , a_{teor} przedstawione są w tabl. 4.11. Wykres porównawczy tych parametrów przedstawiono na rys. 5.6.

First Jacobie ventile o termini apresidetilizzati oraz mitrolementari ajte-si egi lerizo ventile o termini 4 - 6 termini permente a se binder biskie vertilelere n... emitrere se potence zypikie beid secorpolycyti t pro intere (2), 21, 25;

Tritique southeatere presideire president e anno anno anno anno aite





Wyniki analiz wskazują, że istnieje ścisły związek pomiędzy właściwościami matrycy cementowej a poziomem nasycenia a. Wartości parametru a uzyskane dla zwykłych oraz modyfikowanych tworzyw cementowych różnią się.

Wyraźny wpływ superplastyfikatora zaobserwowano analizując wartości parametrów a dla betonów 1A i 1, charakteryzujących się identycznymi wartościami wskaźnika wodnospoiwowego i, co szczególnie ważne, podobnymi wytrzymałościami po 28 dniach twardnienia (patrz tabl. 4.4). Wyższa o około 21% wartość a dla betonu 1 w porównaniu z wartością a dla betonu 1A świadczy o skutecznym oddziaływaniu superplastyfikatora. Cząsteczki superplastyfikatora adsorbują się na ziarnach cementu i prowadzą do ich deflokulacji, przyczyniając się w ten sposób do pełniejszego wykorzystania cementu [39, 41, 52, 54, 63 \div 65, 83, 88, 96, 97].

Efekt łącznego oddziaływania superplastyfikatora oraz mikrokrzemionki ujawnił się bardzo wyraźnie w betonach $4 \div 6$. Wartości parametrów a są bardzo bliskie wartościom a_{max} , ustalonym na podstawie wyników badań zaczerpniętych z prac autora [83, 85, 88].

Relacje zachodzące pomiędzy parametrami a, a_{max} , a_{teor} , ustalonymi dla betonów 1A, 1 ÷ 6, w pełni potwierdzają słuszność nierówności (5.8). Efekty modyfikacji matryc cementowych analizowanych betonów są bardziej wyraźne podczas analizy bezwzględnych wartości poziomów nasycenia zdefiniowanych równaniami (1.9) i (1.10) (por. też rys. 3.1). Wyniki tych rozważań przedstawiono w tabl. 5.3.

W betonie 1A możliwa jest całkowita hydratacja cementu [83, 85, 88]. Dla stopnia hydratacji $\alpha = \alpha_{max} = 1$ matryca zbudowana z produktów hydratacji cementu rozrzedzona jest obecnością porów kapilarnych.

W betonach 1 ÷ 3 udział porów kapilarnych w strukturze matrycy maleje wraz ze zmniejszającą się wartością wskaźnika wodnospojwowego.

Matryce betonów 4 ÷ 6 charakteryzuje rosnący udział niezhydratyzowanych ziaren spoiwa spowodowany niedoborem wody (niskie wartości wskaźnika wodnospoiwowego).

Efekty modyfikacji matrycy cementowej są szczególnie zauważalne przy analizie mikrostruktury wewnętrznej. Badania wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego wykazały, że mikrostruktura stwardniałego zaczynu cementowego w betonie 6 jest bardzo zwarta, dobrze upakowana i zdecydowanie mniej porowata w porównaniu z betonem 1A. Istotne różnice występują również w budowie fazy C - S - H tych betonów.



			Efekty	modyfikacji	matryc cem	entowych			Tablica 5.3
50,4 1,000 0,644 1,0475 52,8 70,8 112,6 53,5 1,000 0,644 1,3389 71,6 108,7 108,7 63,7 1,000 0,644 1,3389 71,6 108,7 168,5 63,7 1,000 0,790 1,3566 86,4 132,8 168,5 77,8 0,957 0,937 1,3646 106,2 157,7 168,5 77,7 1,000 0,742 1,3646 106,2 157,7 86,4 0,937 202,6 86,4 0,937 0,796 1,1716 101,2 118,5 202,6 86,4 0,810 0,872 1,3453 125,8 144,8 202,6	W C+M _K	RN	Pa]	α _{max} ¹⁾ [-]	ερ _{max} ²⁾ [-]	a I	R $\infty^{3)}$ [MPa]	R _{max} 4) [MPa]	R _{teor} 5) [MPa]
53,5 1,000 0,644 1,3389 71,6 108,7 63,7 1,000 0,790 1,3566 86,4 132,8 168,5 77,8 0,957 0,937 1,3646 106,2 157,7 168,5 77,7 1,000 0,742 1,1240 87,3 102,8 168,5 77,7 1,000 0,742 1,1240 87,3 102,8 168,5 86,4 0,937 0,742 1,1240 87,3 102,8 303,6 86,4 0,937 0,742 1,1240 87,3 102,8 303,6 86,4 0,937 0,796 1,1716 101,2 118,5 202,6 93,5 0,810 0,872 1,3453 125,8 144,8 303,6	0,52	50	0,4	1,000	0,644	1,0475	52,8	70,8	112,6
63,7 1,000 0,790 1,3566 86,4 132,8 168,5 77,8 0,957 0,937 1,3646 106,2 157,7 77,7 1,000 0,742 1,1240 87,3 102,8 86,4 0,937 0,742 1,1240 87,3 102,8 86,4 0,937 0,796 1,1716 101,2 118,5 93,5 0,810 0,872 1,3453 125,8 144,8	0,52	53	3,5	1,000	0,644	1,3389	71,6	108,7	
77,8 0,957 0,937 1,3646 106,2 157,7 77,7 1,000 0,742 1,1240 87,3 102,8 86,4 0,937 0,796 1,1716 101,2 118,5 93,5 0,810 0,872 1,3453 125,8 144,8	0,47	63	3,7	1,000	0,790	1,3566	86,4	132,8	168,5
77,7 1,000 0,742 1,1240 87,3 102,8 86,4 0,937 0,796 1,1716 101,2 118,5 202,6 93,5 0,810 0,872 1,3453 125,8 144,8	0,42	L	7,8	0,957	0,937	1,3646	106,2	157,7	
86,4 0,937 0,796 1,1716 101,2 118,5 202,6 93,5 0,810 0,872 1,3453 125,8 144,8	0,42	1	1,7	1,000	0,742	1,1240	87,3	102,8	
93,5 0,810 0,872 1,3453 125,8 144,8	0,37	86	6,4	0,937	0,796	1,1716	101,2	118,5	202,6
	0,32	93	3,5	0,810	0,872	1,3453	125,8	144,8	117

maksymalna wartość współczynnika struktury porowatości (równanie (1.1)) maksymalna wartość stopnia hydratacji określona na podstawie [83, 85, 88]

881 85. ona na podstawie [83, Pé S

6

(por. równanie (1.9) i (1.10)) R28 (è. ž .E R 3

85, określona na podstawie [83, 88] 85, [83, (max) П 3 pmax ω 11 A w wytrzymałość betonu przy wytrzymałość teoretyczna Rteor ž 4)

-

11

w

przy

betonu |

3

88



(badania własne). W miejscach porowatych wykształcone są kryształy w formie igieł fazy C – S – H

Fig. 5.7. A microscope picture (magnification x 4000) of hardened paste of concrete 1A (Author's own research). In the porous areas needle-shape crystals of phase C-S-H are developed



Rys. 5.8. Obraz mikroskopowy (powiększenie x 4000) stwardniałego zaczynu betonu 6 (badania własne). Produkty hydratacji w formie zbitego żelu fazy C - S - H

Fig. 5.8. A microscope picture (magnification x 4000) of hardened paste of concrete 6 (Author's own research). Products of hydration in form of phase C-S-H dense gel

120

5.4. Cząstkowy potencjał termodynamiczny aktywacji µ

Parametr b występujący w logistycznym modelu twardnienia, opisanym równaniem (4.1), pozwala, na podstawie rozważań termodynamicznych – równania (3.6) i (3.7), zidentyfikować ważną, termodynamiczną funkcję stanu kluczowej cząstki analizowanego tworzywa cementowego – potencjał termodynamiczny aktywacji μ , czyli energię aktywacji (barierę energetyczną) dla cząstki kluczowej:

$$\mu = \mathbf{k} \, \mathbf{T} \cdot \ln \mathbf{b} \tag{5.9}$$

W dowolnej bowiem reakcji, jak już przyjmował Arrhenius, powstaje najpierw pewna cząstka o dużej energii, nazywana obecnie kompleksem aktywnym [5, 15, 91], która następnie rozpada się na produkty.

Globalny potencjał termodynamiczny aktywacji układu wszystkich cząstek analizowanego tworzywa cementowego może być przedstawiony za pomocą równania [7, 91]:

$$\Delta E_{\rm A} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots n_x \mu_x, \qquad (5.10)$$

gdzie: n₁, n₂, ..., n_x - ilości poszczególnych cząstek w układzie,

 $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_x$ – potencjały termodynamiczne aktywacji poszczególnych czastek w układzie.

Wartość ΔE_A przedstawia więc barierę energetyczną procesu twardnienia tworzywa cementowego – rys. 1.1.

Równanie (5.10) ma jednak charakter wybitnie jakościowy z uwagi na dużą trudność w precyzyjnym określeniu ilości cząstek występujących w analizowanym układzie oraz odpowiadających im cząstkowych potencjałów termodynamicznych. Trudno również precyzyjnie zdefiniować cząstkę kluczową z uwagi na bardzo złożony charakter przebiegu procesu twardnienia, w którym udział biorą liczne związki chemiczne [17, 39, 44, 53, 60, 63 \div 65, 78, 88].

5.4.1. Tworzywa zwykłe

Wyniki analiz modelu logistycznego, określonego równaniem (4.1), dla tworzyw cementowych serii L11 \div L13 oraz L2 \div L4, w zakresie cząstkowego potencjału termodynamicznego aktywacji μ , przedstawiono w tabl. 4.9. Wykresy porównawcze wartości tych potencjałów przedstawiono zaś na rys. 5.9 i 5.10.



Rys. 5.9. Wykres porównawczy cząstkowych potencjałów termodynamicznych μ dla betonów L11 + L13

Fig. 5.9. Comparative graph of partial thermodynamic potential μ for concretes L11 ÷ L13



Rys. 5.10. Wykres porównawczy cząstkowych potencjałów termodynamicznych μ dla betonów L2 \div L4

Fig.5.10. Comparative graph of partial thermodynamic potential μ for concretes L2 ÷ L4

Dla betonu zwykłego analizowanego w badanińch własnych (beton 1A) potencjał $\mu = 0,4599 \times 10^{-23}$ kJ/cząstkę i jest niższy o ponad 50 % od wartości uzyskanej dla betonu (cement wolnowiążący). Przyczyny tak dużej różnicy, wobec braku pełnych informacji o składnikach betonów L11 ÷ L13 i L2 + L4, są trudne do zidentyfikowania. Można przypuszczać, że duży wpływ na uzyskane wyniki ma użycie grysu bazaltowego, którego większa powierzchnia właściwa (w porównaniu ze żwirem), generująca wyższy nadmiar energii powierzchniowej [5, 7, 14, 54, 72, 73, 78, 88 ÷ 90], mogła spowodować redukcję progu energetycznego procesu twardnienia.

Cząstkowe potencjały termodynamiczne aktywacji uzyskane dla betonów serii L11 \div L13 są porównywalne. Wyniki dla poszczególnych serii nie różnią się od wartości średniej (dla serii L11 \div L13) o więcej niż 6%. Wartości μ dla betonów twardniejących w warunkach laboratoryjnych (L11) i w warunkach panujących na budowie (L12) różnią się między sobą również niewiele, bo tylko o około 8%.

Cząstkowe potencjały termodynamiczne uzyskane dla betonów serii L2 \div L4 są porównywalne z wartościami uzyskanymi dla serii L11 \div L13. Wartości μ dla betonów L2 \div L4 nie różnią się od wartości średniej o więcej niż 6 %.

5.4.2. Efekty modyfikacji

Badania własne prowadzone na betonach 1A, $1 \div 6$ (por. tabl. 4.11) pozwoliły na identyfikację wpływu modyfikacji matrycy cementowej na wartość cząstkowego potencjału termodynamicznego aktywacji μ . Wykres porównawczy potencjałów μ przedstawiono na rys. 5.11.





Fig. 5.11. Graph of dependence of the concretes 1A, 1 ÷ 6 hardening process activation thermodynamic potential on the water-binder ratio

Wyniki analiz wskazują, że istnieje ścisły związek pomiędzy właściwościami matrycy cementowej a potencjałem termodynamicznym aktywacji procesu twardnienia.

Wyraźny wpływ superplastyfikatora zaobserwowano analizując wartości μ dla betonu 1 w porównaniu z wartością μ dla betonu 1A. Spowodowane to jest hamującym wpływem superplastyfikatora w początkowej fazie procesu hydratacji spoiwa [52, 54, 88, 96, 97].

W grupie betonów $1 \div 3$ modyfikowanych tylko superplastyfikatorem ujawniono prawie liniową, odwrotnie proporcjonalną, zależność potencjału μ od wskaźnika wodnospoiwowego (rys. 5.11).

Należy jednak podkreślić, że wartości μ uzyskane w grupie betonów 1 ÷ 3 są porównywalne. Uzyskane wartości różnią się od wartości średniej nie więcej niż o 13%.

Efekt łącznego oddziaływania superplastyfikatora i mikrokrzemionki ujawnił się bardzo wyraźnie w betonach 4 \div 6. Zaobserwowano nieliniową zależność potencjału μ od wskaźnika wodnospoiwowego z lokalnym maksimum przy W/(C + M_K) \cong 0,37 (rys. 5.11). Obserwowane w literaturze [52, 54, 96, 97] dwa przeciwstawne efekty oddziaływania superplastyfikatora wobec mikrokrzemionki mają, jak się wydaje, związek z zaobserwowaną zależnością potencjału µ od wskaźnika wodnospoiwowego.

Mikrokrzemionka przyśpiesza hydratację alitu (C₃S), natomiast superplastyfikator opóźnia hydratację cementu w wyniku wbudowywania się w żel, tworząc gęstą mikrostrukturę, dobrze upakowaną, wpływającą na skrócenie drogi dyfuzji jonów wapniowych. Superplastyfikator zaś przyśpiesza hydratację mikrokrzemionki. Te dwa przeciwstawne efekty mogą się jednak równoważyć [52, 54, 96, 97], co może tłumaczyć charakter otrzymanej zależności potencjału μ od wskaźnika wodnospoiwowego.

presentation of a second discrete second sec

6. PODSUMOWANIE

6.1. Uwagi ogólne

W prezentowanej pracy analizowano proces twardnienia tworzyw cementowych. Zagadnienia związane z modelowaniem tego procesu uzupełniono analizą termodynamiczną.

W pracy podjęto próbę interdyscyplinarnej analizy procesu twardnienia tworzyw cementowych. Rozważania z zakresu termodynamiki statystycznej, kontrolującej kinetykę procesu twardnienia analizowanych tworzyw, pozwoliły na przeprowadzenie bardziej szczegółowej analizy pod kątem identyfikacji trendu logistycznego w tym procesie.

Trend logistyczny dotychczas był stosowany w sferze zagadnień ekonomicznych [11, 18, 19, 31 ÷ 33, 42, 56], a samo pojęcie logistyki zostało wykorzystane do badań i kształtowania procesów gospodarczych w sferze dystrybucji towarów [8]. Pojęcie logistyki zostało "zapożyczone"z wojskowości i zastosowane po raz pierwszy w literaturze USA pod koniec lat pięćdziesiątych XX w. Intensywne zajmowanie się zagadnieniem logistyki najpierw w USA a później w krajach Europy Zachodniej prowadziło do różnych interpretacji i wygenerowania różnych pojęć oraz teoretycznych koncepcji z tego zakresu. W literaturze anglosaskiej do określenia koncepcji logistycznej w sferze dystrybucji towarów najczęściej używane są pojęcia "Physical Distribution" i "Physical supply", co w tłumaczeniu oznacza fizyczną dystrybucję, dostawę [8]. Pojęcia te mają znaczenie kluczowe przy badaniu tendencji rozwojowych, w których występuje trend logistyczny.

Trend logistyczny, którego matematyczną postać przedstawia krzywa logistyczna, charakteryzuje wzrost liczności populacji w warunkach ograniczonych możliwości środowiska [11, 18, 19, 31 ÷ 33, 42, 56]. Przez populację

należy tutaj rozumieć wzrastającą liczbę cząstek tworzących szkielet struktury twardniejącego tworzywa cementowego, a ograniczone możliwości środowiska są tutaj rozumiane jako skończona, ciągle malejąca liczba cząstek aktywnych, zdolnych do przemian strukturalnych (Physical Distribution", "Physical supply").

Przeprowadzone rozważania z zakresu termodynamiki statystycznej umożliwiły wyprowadzenie logistycznego modelu twardnienia tworzyw cementowych, będącego wyrazem przejawiania się logistycznego prawa wzrostu w tym procesie [11, 18, 19, 31 \div 33, 42, 56].

6.2. Wnioski

- Logistyczny model twardnienia tworzyw cementowych opisuje kinetykę tego procesu w odpowiednio długim okresie czasu. Wskazano na istnienie uwarunkowań strukturalnych oraz scharakteryzowano związki mikrostruktury tworzyw cementowych z logistycznym modelem ich twardnienia.
- 2. Logistyczny model twardnienia tworzyw cementowych zweryfikowano wykorzystując zarówno wyniki badań literaturowych, jak i własnych. Parametry modelu logistycznego ustalono dwiema metodami: metodą Hotellinga i Monte Carlo. Metoda Monte Carlo pozwala na lepsze dopasowanie krzywej logistycznej do wyników badań w porównaniu z metodą Hotellinga. Obserwowana dobra zgodność wyników badań i wartości obliczonych na podstawie modelu równania krzywej logistycznej świadczy o występowaniu trendu logistycznego, którego źródła tkwią w termodynamice procesu twardnienia tworzyw cementowych.
- 3. Krzywa logistyczna, jako matematyczny opis trendu obserwowanego w procesie twardnienia tworzyw cementowych ma kilka charakterystycznych własności umożliwiających szczegółową analizę przebiegu tego procesu poprzez identyfikację czasu krytycznego ($t_{\rm KR}$) oraz poziomu nasycenia (a). Poziom początkowy równy a/(1+b) dla czasu t = 0 (por. rys. 3.1)

w analizowanym procesie nie ma uzasadnienia. Nie obserwuje się bowiem wytrzymałości natychmiastowej, będącej efektem utworzenia się natychmiastowych więzi strukturalnych, których rozwój opisuje logistyczny model twardnienia.

- 4. Parametr b, występujący w logistycznym modelu twardnienia, pozwala, na podstawie rozważań termodynamicznych, zidentyfikować ważną termodynamiczną funkcję stanu kluczowej cząstki analizowanego tworzywa cementowego. Tą funkcją jest potencjał termodynamiczny aktywacji μ, czyli energia aktywacji dla cząstki kluczowej.
- 5. Wyznaczenie globalnego potencjału termodynamicznego aktywacji, układu wszystkich cząstek analizowanego tworzywa cementowego, przy wykorzystaniu modelu logistycznego, nie jest możliwe z uwagi na dużą trudność w precyzyjnym określeniu ilości cząstek występujących w analizowanym układzie oraz odpowiadających im cząstkowych potencjałów termodynamicznych.
- 6. Zależność podana przez I.P. Aleksandrina (równanie (1.11)) spełnia wymogi trendu logistycznego (seria L 13). Wyniki estymacji parametrów modelu wskazują wysoką korelację krzywoliniową wartości uzyskanych z modelu logistycznego oraz wartości obliczonych z zależności (1.11).
- 7. Logistyczny model twardnienia tworzyw cementowych pozwala na predykcję wytrzymałości analizowanego tworzywa. Bardzo dobra zgodność wyników predykcji z rzeczywistością obserwowana jest w całym okresie twardnienia. Zauważyć można, że model ten jest podobny do wykorzystywanych już wcześniej funkcji wykładniczych opisujących rozwój wytrzymałości betonu dla dużych czasów twardnienia.
- 8. W prezentowanej pracy udało się, choć tylko częściowo, uzupełnić braki modeli termodynamicznych. Uczyniono jednak kolejny krok w dziedzinie termodynamiki procesów nierównowagowych, do których należy analizowany proces twardnienia tworzyw cementowych.

- 9. Ważnym osiągnięciem, zdaniem autora, jest interdyscyplinarna analiza procesu twardnienia tworzyw cementowych. Wykazano bowiem, że w pełni uzasadnione jest stosowanie trendu logistycznego do analizy procesu twardnienia. Trend logistyczny, będący wyrazem przejawiania się logistycznego prawa wzrostu w analizowanym procesie, znajduje pełne uzasadnienie w rozważaniach termodynamicznych. Wskazano również na strukturalne uwarunkowania logistycznego modelu twardnienia.
- 10. Ważna, jak się wydaje, jest autorska propozycja systematyki w zakresie modelowania procesu twardnienia; zaproponowany podział modeli jest wystarczająco przejrzysty i kompletny. W tym miejscu należy podkreślić, że wyprowadzony w pracy model twardnienia jest modelem termodynamicznym, umożliwiającym analizę procesu twardnienia w czasie ekwiwalentnym (funkcja temperatury).
- 11. Wyniki analiz teoretycznych i badań doświadczalnych przedstawione w niniejszej pracy nie wyczerpują podjętej problematyki procesu twardnienia tworzyw cementowych. Celowe jest, jak się wydaje, podjęcie badań mających na celu identyfikację wpływu rodzaju kruszywa, cementu oraz dodatków modyfikujacych matrycę cementową na wartości parametrów wyprowadzonego modelu twardnienia. Identyfikacja czasu krytycznego (t_{KR}), potencjału termodynamicznego aktywacji (µ) oraz poziomu nasycenia (a) pozwoliłyby w sposób jawny i przejrzysty dokonać analizy wpływu poszczególnych składników tworzyw cementowych na przebieg i kinetykę procesu ich twardnienia.

LITERATURA

- 1. Aksielrud G.A., Altszuler M.A.: Ruch masy w ciałach porowatych. WNT, Warszawa 1987. Seria "Inżynieria chemiczna"
- 2. Aksielrud G.A., Łysiański W.M.: Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz. WNT, Warszawa 1978. Seria "Inżynieria chemiczna"
- Aleksandrin I. P.: Stroitielnyj kontrol kaczestwa bietona. "Stroizdat" Leningrad 1955
- Aleksandrowskij S.W.: Rasczot bietonnych i żelezobietonnych konstrukcij na izmienienija temperatury i włażnosti s uczetom połzuczesti. "Stroizdat", Moskwa 1973
- 5. Barrow G. M.: Chemia fizyczna. PWN, Warszawa 1971
- 6. Barycka J., Skudlarski K.: Podstawy chemii. PWN, Warszawa 1981
- Bielański A., Haber J.: Chemia fizyczna dla studentów wydziału ceramicznego. Wyd. V. PWN, Warszawa, Kraków 1970
- 8. Blaik P.: Logistyka. PWE, Warszawa 1996
- 9. Bogosławski W.N.: Fizyka budowli. "Arkady", Warszawa 1975
- Brandt A. M., Kasperkiewicz J., Glinicki M. A.: Metody zwiększania odporności na pękanie i sposoby oceny kruchości betonów i betonów specjalnych. Materiały konferencji "Materiały budowlane – nowe kierunki w chemii i technologii". Wydawnictwo Naukowe "Akapit". Kraków 1999 s. 247 ÷ 267
- Brown R.G.: Smoothing, Forecasting and Prediction of Discrete Time Series. New York 1963
- 12. Brown T.D., Javaid M.Y., The thermal conductivity of fresh concrete, Materials and structures, 3 (1970): 18.
- 13. Bukowski B. i inni: Budownictwo betonowe T. 1 Technologia betonu, cz. 1 Projektowanie betonów. "Arkady", Warszawa 1963
- 14. Bursa S.: Chemia fizyczna. PWN, Warszawa 1976
- Čipera J.: Podstawy chemii ogólnej. Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1988

- 16. Clarke G.P.Y.: Moments on the least squares estimators in monlinear regression model. "Journal of Royal Statistical Society"
- 17. Czarnecki L., Broniewski T., Henning O.: Chemia w budownictwie, "Arkady", Warszawa 1994
- Czerwiński Z.: Matematyka na usługach ekonomii. Wydanie III PWN, Warszawa 1972
- 19. Czerwiński Z.: Matematyczne modelowanie procesów ekonomicznych. PWN, Warszawa 1982
- 20. Domański Cz.: Testy statystyczne. PWN, Warszawa 1990
- 21. Draper N.R., Smith H.: Analiza regresji stosowana. PWN, Warszawa 1973
- 22. Finkelstein L.: Teoria i filozofia pomiaru. Podręcznik metrologii cz. I. WKŁ, Warszawa 1988
- 23. Flaga K., Andreasik M.: Naprężenia termiczno-skurczowe w masywnych elementach betonowych. Materiały XXXIII Konferencji Naukowej KIL i w PAN i KN PZITB, Krynica 1987
- 24. Flaga K.: Wpływ naprężeń własnych na destrukcję naprężeniową i parametry wytrzymałościowe betonu. Inż. i Bud., Nr 6/1995 s. 315 ÷ 322
- 25. Flaga K.: Energetyczne podstawy wzrostu wytrzymałości betonu tężejącego w warunkach obróbki termicznej. Politechnika Krakowska. Zeszyt Naukowy nr 3, Kraków 1971
- 26. Glinicki M.A., Kasperkiewicz J., Potrzebowski J.: Betony wysokowartościowe (BWW) do konstrukcji inżynierskich. Materiały XLI Konferencji Naukowej KIL: W PAN i KNPZITB, Krynica 1995
- 27. Głuchowskij K. A., Kryłow N. A., Poliszczuk A. M. : Uprawlenje processom twierdienja bietona, Trudy RILEM, ILPS, Moskwa 1968
- 28. Godycki-Ćwirko T.: Mechanika betonu. "Arkady", Warszawa 1982
- 29. Gorczakow G. J. i inni: Powyszenije morozostojkosti bietona. J. L. S. Moskwa 1965
- 30. Gorczakow G. J. i inni: Sostaw, struktura i swojstwa ciementnych bietonow. "Stroizdat", Moskwa 1976

- Goryl A., Walkosz A.: Porównanie wybranych metod wyznaczania parametrów trendu logistycznego. Zeszyty Naukowe AE, nr 196, Kraków 1984
- 32. Goryl A.: O trendzie logistycznym i logistycznym prawie wzrostu. Zeszyty Naukowe AE, nr 227, Kraków 1988
- 33. Goryl A. i inni: Wprowadzenie do ekonometrii. PWN, Warszawa 1996
- 34. Graf O.: Die Eigenschaften des Betons. Verlag Springer. Berlin 1960
- Gumiński K.: Termodynamika procesów nieodwracalnych. PWN, Warszawa 1983
- 36. Guy A. G.: Wprowadzenie do nauki o materiałach. PWN, Warszawa 1977
- 37. Hannay N.B.: Chemia ciała stałego. PWN, Warszawa 1972
- 38. Ibach H., Lüth H.: Fizyka ciała stałego. PWN, Warszawa 1996
- 39. Jamroży Z.: Beton i jego technologia. PWN, Warszawa 2000
- 40. Jarmontowicz A.: Wpływ mikrostruktury zaczynu na wytrzymałość betonu zwykłego. Prace ITB, seria: Monografie, Warszawa 1990
- Jasiczak J., Mikołajczyk P.: Technologia betonu modyfikowanego domieszkami i dodatkami. Przegląd tendencji krajowych i zagranicznych. Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 1997
- 42. Judge G.G. i inni: The theory and Practise of Econometrics. New York, Wiley 1985
- 43. Kamiński W.: Przewodzenie ciepła ze skończoną szybkością propagacji w materiałach o niejednorodnej strukturze wewnętrznej. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, nr 509, Łódź 1989
- 44. Kiernożycki W.: Termiczne naprężenia wymuszone w betonowych budowlach masywnych z uwzględnieniem zjawisk reologicznych. Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej Nr 487, Szczecin 1992
- 45. Kiernożycki W., Ślusarek J., Freidenberg P.: Temperatury twardnienia betonu wysokowartościowego. Inżynieria i Budownictwo Nr 5/1997 s. 221 ÷ 223

46. Kiernożycki W., Ślusarek J.: Examination of hardening heat of cemente paste and concrete with chemical addings and mineral additions. Advances of thee International Colloquium held at Mogilany 18 – 19 September 1997. Edited by W. Kurdowski

- 47. Kittel C.: Wstęp do fizyki ciała stałego. PWN, Warszawa 1976
- 48. Kneule F.: Suszenie. "Arkady", Warszawa 1970
- Krajewska A.: Statystyka dla pedagogów. Trans Humana Białystok 1997
- Kubik J.: Próba termodynamicznego opisu procesów obróbki termicznej betonu. Archiwum Inżynierii Lądowej – tom XXXII z. 4/1986 s. 609 ÷ 622
- 51. Kubik J.: Skurcz i pęcznienie betonu. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Budownictwo z. 81, Gliwice 1995
- 52. Kucharska L: Kształtowanie struktury wysokosprawnych betonów. Rola dodatków i domieszek. Przegląd Budowlany Nr 8-9/1992
- Kuczyński W.: Technologia betonu. Budownictwo betonowe. T. 1 cz. 2. "Arkady", Warszawa 1972
- 54. Kurdowski W.: Chemia cementu. PWN, Warszawa 1991
- 55. Kurzawa J. i inni: Funkcje źródeł ciepła twardnienia cementów stosowanych do budowy masywów betonowych. Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej nr 348, Szczecin 1987
- 56. Lange O.: Wstęp do ekonometrii. PWE, Warszawa 1996
- 57. de Larrard F., Gorse J.-F., Puch C.: Comparative study of various silica fumes as additives in high-performance cementitious materials, Mat.&Struct., 25, 1992, p.265-272.
- 58. Łykow A.W.: Jawlenija pierienosa w kapilarnoporistych tiełach. GIT-TL, Moskwa 1954
- 59. Mikoś J.: Badania wpływu struktury betonu na jego trwałość w warunkach przemiennego działania czynników. Materiały Konferencji: "Materiały budowlane – nowe kierunki w chemii i technologii". Kraków, 22 ÷ 23.06.1999 s. 193 ÷ 209
- 60. Mikoś J.: Związki fizyczne struktury porowatości z cechami betonu cementowego. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Budownictwo z. 48, Gliwice 1979

- 61. Mikoś J.: Wytrzymałość betonu w funkcji współczynnika struktury porowatości. AIL T. XXXI z. 1-2/85 s. 139 ÷ 151
- Mindess S.: Zastosowanie mechaniki zniszczenia do zaczynu cementowego, zaprawy i betonu. Fragment pracy zbiorowej pt. "Mechanika kompozytów betonopodobnych". s. 377 ÷ 407. PAN – Ossolineum, Warszawa 1983
- 63. Neville A. M., Brooks J. J.: Concrete technology. Longman Scientific and Technicalt + John Viley and Sons, Inc. New York 1987
- 64. Neville A. M.: Właściwości betonu. "Arkady", Warszawa 1977
- 65. Neville A.M.: Właściwości betonu. Wyd.4. Wydawnictwo Polski Cement, Kraków 1999
- Nilsen A.U., Gjørv O.E.: Elastic properties of high-strength concrete. Utilization of high-strength concrete, 20-24 June 1993, Lillehammer, Norway v.2
- 67. Olszak W. i inni: Teoria konstrukcji sprężonych. PWN, Warszawa 1961
- 68. Piotrowski J.: Teoria pomiarów. PWN, Warszawa 1986
- 69. Pointon A. J., Elwell D.: Fizyka dla inżynierów. PWN, Warszawa 1978
- 70. Pogorzelski J.A.: Fizyka cieplna budowli. PWN, Warszawa 1976
- Powers T. C.: Mechanisms of Shrinkage and Reversible Creep of Hardened Cement Paste, The Structure of Concrete and its behavior under load, Proceedings of an International Conference, London Sept. 1965, London Cement and Concrete Association, s, 319, 1968
- 72. Praca zbiorowa: Własności mechaniczne i struktura kompozytów betonowych. PAN, Warszawa 1974
- 73. Praca zbiorowa: Struktura materii. Przewodnik encyklopedyczny. PWN, Warszawa 1980
- 74. Rastrup E.: Hydration of concrete as function of concrete temperature. RILEM Symposium, Kopenhaga 1956
- Rastrup E.: Supplement to the Paper: "The Temperature function for heat of hydration in concrete". RILEM Symposium, Kopenhaga 1956

76. Rawicki Z.: Badania strukturalne betonów ciężkich. Materiały konferencji "Materiały budowlane – nowe kierunki w chemii i technologii". Wydawnictwo "Akapit", Kraków 1999 s. 32 ÷ 42

- 77. Rüsch H., Iungwirth D.: Skurcz i pełzanie w konstrukcjach betonowych. "Arkady", Warszawa 1979
- Skalmowski W.: Chemia materiałów budowlanych. "Arkady", Warszawa 1971
- 79. Spriggs R. M., Vasilos T.: Effect of grain size on transverse bond strength of alumine and magnesia. J. AM. Ceram. Soc. 46, 224, 1963
- Śliwiński J.: Betony impregnowane polimerami. Zeszyt Naukowy nr 2 Politechniki Krakowskiej, Kraków 1983
- Śliwiński J.: Efekty ściany istota zjawiska i sposób jego uwzględniania w projekcie składu mieszanki betonowej. Cement. Wapno. Beton Nr 4/1998
- Śliwiński J.: Projektowanie składu betonu zwykłego. Cz. II. Doświadczalna metoda kolejnych przybliżeń. Cement. Wapno. Beton Nr 3/1996
- Ślusarek J.: Heat of hydration effects in large high strength concrete columns. 10th International Symposium for Building Physics, Dresden 27 –29 September 1999, p. 743 ÷ 752
- 84. Ślusarek J.: Wytężenie masywnych elementów budowlanych z BWW wywołane ciepłem twardnienia. Materiały II Ogólnopolskiego Sympozjum. "Wpływy środowiskowe na budowle i ludzi – obciążenia, oddziaływania, interakcje, dyskomfort". Kazimierz Dolny, 26-28.10.1997, s. 291 ÷ 300
- 85. Ślusarek J.: Związki wytrzymałości na ściskanie BWW z parametrami struktury. Materiały XLIII Konferencji Naukowej KILiW PAN i KN PZITB, Krynica 1997, s. 81 ÷ 88
- 86. Ślusarek J., Kiernożycki W.: Identyfikacja pól temperatury wywołanych ciepłem twardnienia betonu w masywnych elementach konstrukcji inżynierskich. Materiały VI Konferencji Naukowo-Technicznej "Fizyka budowli w teorii i praktyce". Łódź 1997
- 87. Ślusarek J., Stawiarski P.: Wpływ dodatków chemicznych i domieszek mineralnych na wybrane właściwości mechaniczne betonów. Inżynieria i Budownictwo Nr 3/2000, s. 163 ÷ 165

- Ślusarek J.: Termiczne naprężenia własne w masywnych elementach budowlanych z betonów wysokowartościowych. Rozprawa doktorska, Politechnika Szczecińska 1996
- Świtoński A.: Model kształtowania struktury betonów nowej generacji z zastosowaniem odpadowego popiołu lotnego. Cement. Wapno. Beton Nr 6/1998 s. 214 ÷ 217
- 90. Tomassi W., Jankowska H.: Chemia fizyczna. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980
- Tyrkiel E.: Termodynamiczne podstawy materiałoznawstwa. PWN, Warszawa 1987
- 92. Westfal L.: Oznaczanie stopnia hydratacji cementu analiza metod. Praca doktorska. AGH, Kraków 1974
- 93. Witakowski P.: Analiza naprężeń termicznych w masywach betonowych. WKiŁ, Warszawa 1977
- 94. Witakowski P.: Wewnętrzne klinowanie struktury dojrzewającego betonu. Inżynieria i Budownictwo nr 8/1997 s. 401 ÷ 405
- 95. Witakowski P.: Termodynamiczna teoria dojrzewania. Zastosowanie do konstrukcji masywnych z betonu. Politechnika Krakowska. Zeszyt Naukowy nr 1, Kraków 1998
- 96. Wolska-Kotańska C.: Kierunki wykorzystania pyłów krzemionkowych w budownictwie światowym, Przegląd Budowlany nr 2/1995
- 97. Wolska-Kotańska C., Jóźwiak H., Bobrowicz J.: Wpływ pyłów krzemionkowych na przebieg hydratacji cementu, porowatość zaczynu i wybrane właściwości betonu. Materiały XL Konferencji naukowej KILiW PAN i KN PZITB, Krynica 1994
- 98. Wyrwał J.: Ruch wilgoci w porowatych materiałach i przegrodach budowlanych. Studia i Monografie z.31, WSI, Opole 1989
- Zamorowski W.: Wpływ wilgotności otoczenia na wysychanie, skurcz i wytrzymałość betonu piaskowego. Cement. Wapno. Gips nr 11-12/1989
- 100. Zieliński R., Metody Monte Carlo. PWN, Warszawa 1970

MODEL TWARDNIENIA TWORZYW CEMENTOWYCH

Streszczenie

W pracy rozważano problemy związane z modelowaniem procesu twardnienia tworzyw cementowych.

W rozdziale 1 zdefiniowano pojęcie twardnienia tworzyw cementowych oraz kinetyki tego procesu. Podano główne założenia teorii zderzeń aktywnych oraz teorii bezwzględnej szybkości reakcji pod kątem ich aplikacji w procesie twardnienia.

Omówiono istotę struktury tworzyw cementowych oraz przedstawiono istotę teorii strukturalnej betonu podkreślając wagę problemów związanych z defektami struktury analizowanych tworzyw.

Przedstawiono zagadnienia związane z modelowaniem procesu twardnienia, wyróżniając modele: technologiczne, czasowe, strukturalne i termodynamiczne. Zdefiniowano też istotę funkcji temperatury oraz dojrzałości twardniejącego tworzywa cementowego.

W rozdziale 2 główny akcent postawiono na podstawy termodynamiczne procesu twardnienia tworzyw cementowych. Omówiono zagadnienia termomechaniki procesu twardnienia analizując podstawowe bilanse (masy, energii, entropii) tego procesu. Przeprowadzono rozważania z zakresu termodynamiki statystycznej w odniesieniu do twardniejącego tworzywa cementowego.

W rozdziale 3, wykorzystując wynik rozważań termodynamicznych, wyprowadzono logistyczny model twardnienia tworzyw cementowych. Zdefiniowano pojęcie trendu logistycznego oraz wprowadzono krzywą logistyczną. Krzywa ta stanowi graficzną interpretację zaobserwowanych w procesie twardnienia tendencji rozwojowych – trendu logistycznego. Tendencje te polegają na tym, że: z początku obserwowana wielkość (np. wytrzymałość na ściskanie) rośnie szybko, ale po przekroczeniu pewnego poziomu prędkości wzrostu zaczyna słabnąć i następuje stabilizacja tej wielkości. Zwrócono też uwagę na termodynamiczne i strukturalne uwarunkowania logistycznego modelu twardnienia.

Do estymacji parametrów modelu logistycznego wybrano dwie metody, tj: metodę Hotellinga (m. H.) oraz Monte Carlo (m. M. C.).

W rozdziale 4 przeprowadzono weryfikację logistycznego modelu twardnienia. Stwierdzono, że wykorzystanie m. M. C. pozwala na lepsze dopasowanie krzywej logistycznej do wyników badań zarówno literaturowych, jak i własnych. Dlatego też w dalszej części pracy wykorzystano te parametry, które zidentyfikowano za pomocą m. C. M.

W rozdziale 5 przeanalizowano wyniki badań weryfikacyjnych. Dyskutowano wpływ modyfikacji matrycy cementowej na wartość parametrów logistycznego modelu twardnienia tworzyw cementowych. Ujawniono wyraźny wpływ oddziaływania superplastyfikatora oraz superplastyfikatora i mikrokrzemionki na wartości czasu krytycznego (t_{KR}), poziomu nasycenia (a) oraz cząstkowego potencjału termodynamicznego aktywacji procesu twardnienia (μ).

W rozdziale 6 przedstawiono uwagi końcowe. Zwrócono uwagę na termodynamiczne uwarunkowania logistycznego modelu twardnienia tworzyw cementowych. Przedstawiono zalety opracowanego modelu, jak również wskazano na pewne jego ograniczenia.

and a second the second second before a the process may been been as a second s

annungel eine seneritene beisenergenergen eine bestehen in einer sin seinen ihr bestehen auf einer beisenen eine Auf der einer annen annen einer der eine bestehen bestehen bestehen bestehen beiter bestehen filteren bestehen Auf der einer bestehen vormen and den der eine bestehen bestehen bestehen bestehen bestehen bestehen bestehen b

THE CEMENT MATERIALS HARDENING MODEL

Summary

In the Dissertation problems connected with the modelling of the cement material hardening process have been discussed.

In Chapter 1 the concept of cement materials hardening and the kinetics of this process have been defined. The main assumptions of the theory of active collisions and the theory of absolute reaction rate from the point of view of their application in the hardening process have been given. The essence of the cement materials structure and the structural theory of concrete have been discussed stressing the importance of the problems which are connected with the structural defects of the analysed materials.

The problems concerning the modelling of hardening process have been presented, with distinction of the models: technological, time-dependent, structural and thermodynamical. Moreover, the essence of the temperature function and the maturity of hardening cement material have been defined.

In Chapter 2 the principal emphasis has been placed on the thermodynamical foundations of the cement material hardening process. Problems of the hardening process thermomechanics with the analysis of the principal mass, energy, and entrophy balances of this process have been discussed as well. Considerations from the area of the statistical thermodynamics in relation to the hardening cement material have been carried out.

In Chapter 3, using the result of the thermodynamical analyses, the logistic model of cement material hardening has been derived. The concept of the logistic trend has been defined and the logistic curve has been introduced. This curve is a graphical interpretation of the development tendencies observed during the hardening process – the logistic trend. These tendencies are always the same: at the beginning the magnitude observed (e. g. compressive strength) is rising rapidly, but after reaching certain level it begins to decrease and the stablization of this magnitude takes place.

The thermodynamical and structural conditions of the hardening logistic model have also been taken under consideration. For the estimation of the logistic model parameters two methods have been selected, i. e. Hotelling's (H. m.) and Monte Carlo method (M. C. m.).

In Chapter 4 the verification of the hardening logistic model has been carried out. It has found that the use of the M. C. m. enables better fitting of the logistic curve to the experimental results – both taken from the literature and those obtained by the present Author. So in the successive part of the work these parameters have been used which had been identified with use of the M. C. m.

In Chapter 5 the results of the verifying tests have been analysed. The influence of the cement matrix modification on the parameter value of the logistic model of cement materials hardening has been discussed. The well-marked influence of the superplasticizer and the superplasticizer plus silica fume on the critical time value (t_{KR}), saturation level (a) and partial thermodynamical potential of the hardening process activation has been identified.

In chapter 6 the final remarks have been specified. The attention has been directed to thermodynamical conditions of the logistic hardening model of cement materials, the advantages of the developed model and some of its limitations.
BIBLIOTEKA GŁÓWNA Politechniki Śląskiej 22/12 92 k Dri ce, ul. Zwycięsiwa 27, tel. 230 49 50 via Cli