



Maciej Szelaq

Wpływ składu kompozytów cementowych na geometrię ich spękań termicznych



MONOGRAFIE

Wpływ składu kompozytów cementowych na geometrię ich spękań termicznych

Monografie – Politechnika Lubelska



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

Maciej Szelańg

Wpływ składu kompozytów cementowych na geometrię ich spękań termicznych



Politechnika Lubelska
Lublin 2017

Recenzenci:

dr hab. inż. Marek J. Ciak, prof. Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego

dr hab. inż. Wojciech Piasta, prof. Politechniki Świętokrzyskiej

Redakcja i skład publikacji: Maciej Szelaąg

Okładka: <http://maxpixel.freegreatpicture.com>, Creative Commons CC0 1.0

Badania naukowe były finansowane z funduszy statutowych S-14/B/2014, S-14/B/2015, S-14/B/2016; dotacji "Rozwój Młodej Kadry"507-3-14-140

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2017

ISBN: 978-83-7947-253-6

Wydawca: Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin

Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej

Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej

ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

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

www.biblioteka.pollub.pl

Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak

www.agencjatop.pl

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

Nakład: 100 egz.

Spis Treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń.....	9
Streszczenia	11
1. Wstęp	15
2. Problem naukowy, cele i zakres pracy	19
2.1. Problem naukowy i cele pracy	19
2.2. Zakres pracy	19
3. Analiza literatury przedmiotu	20
3.1. Wpływ podwyższonych temperatur na właściwości matrycy cementowej	20
3.2. Efekty stosowania dodatków i domieszek	24
3.3. Samoorganizacja struktury kompozytów cementowych.....	29
3.4. Stereologia i analiza obrazu	39
3.4.1. Informacje podstawowe	39
3.4.2. Parametry stereologiczne struktury	41
3.4.3. Metody pomiarowe.....	45
3.4.4. Zastosowanie analizy obrazu do oceny właściwości kompozytów cementowych.....	56
4. Zakres badań własnych i stosowana w pracy metodyka	63
4.1. Charakterystyka badanego materiału	64
4.1.1. Receptury zaczynów cementowych	64
4.1.2. Próbkę, sposób ich przechowywania i obciążania podwyższoną temperaturą.....	66
4.2. Zakres badań własnych	70
4.2.1. Badanie wybranych właściwości mechanicznych.....	70
4.2.2. Badanie wybranych właściwości fizycznych	72
4.2.3. Badanie spękań termicznych z wykorzystaniem analizy obrazu....	73
4.2.4. Badanie mikrostruktury z wykorzystaniem SEM.....	85
5. Wyniki badań i ich analiza.....	86
5.1. Wyniki badań wybranych właściwości mechanicznych	86
5.1.1. Wytrzymałość na ściskanie	86
5.1.2. Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu.....	90
5.2. Wyniki badań wybranych właściwości fizycznych	94
5.2.1. Gęstość pozorną	94
5.2.2. Skurcz liniowy.....	97
5.3. Wyniki analizy obrazu modyfikowanych zaczynów cementowych	107
5.3.1. Wyniki pomiarów średniej powierzchni klastra A	107
5.3.2. Wyniki pomiarów średniego obwodu klastra L	110
5.3.3. Wyniki pomiarów średniej szerokości rozwarcia rysy I	114

5.3.4. Interpretacja uzyskanych wyników w aspekcie procesu formowania się powierzchniowych spękań termicznych	118
5.4. Relacje pomiędzy właściwościami materiałowymi zaczynów, a charakterystykami spękań	126
5.4.1. Zależności parametrów mechanicznych od cech geometrycznych spękań.....	126
5.4.2. Zależności parametrów fizycznych od cech geometrycznych spękań.....	131
5.5. Analiza lokalnej mikrostruktury z wykorzystaniem SEM	137
6. Wnioski i uwagi końcowe.....	146
6.1. Podsumowanie	146
6.2. Wnioski końcowe.....	148
6.3. Proponowane kierunki dalszych badań.....	151
Literatura	152
Wykaz tabel	165
Wykaz rysunków.....	167

Table of contents

List of important notations	9
Abstracts	11
1. Introduction.....	15
2. Scientific problem, goals and scope of work.....	19
2.1. Scientific problem and goals of work	19
2.2. Scope of work	19
3. Analysis of the literature of the subject	20
3.1. Effect of elevated temperatures on the properties of cement matrix.....	20
3.2. Effects of additives and admixtures	24
3.3. Self-organization of cement composites' structure.....	29
3.4. Stereology and image analysis.....	39
3.4.1. Basic information	39
3.4.2. Stereological parameters of a structure	41
3.4.3. Measurement methods.....	45
3.4.4. Application of image analysis to assess the properties of cement composites	56
4. Scope of own research and methodology applied	63
4.1. Characteristics of the test material	64
4.1.1. Recipes of cement pastes.....	64
4.1.2. Samples, storing conditions and elevated temperatures loading conditions	66
4.2. Scope of own research	70
4.2.1. Study of selected mechanical properties	70
4.2.2. Study of selected physical properties	72
4.2.3. Study of thermal cracks using image analysis.....	73
4.2.4. Microstructure study using SEM.....	85
5. Research results and their analysis	86
5.1. Results of research on selected mechanical properties	86
5.1.1. Compressive strength	86
5.1.2. Tensile strength on bending	90
5.2. Results of research on selected physical properties	94
5.2.1. Bulk density.....	94
5.2.2. Linear contraction.....	97
5.3. Results of image analysis of modified cement pastes	107
5.3.1. Measurement results of average cluster area A	107
5.3.2. Measurement results of average cluster perimeter L	110
5.3.3. Measurement results of average crack width I	114
5.3.4. Interpretation of the obtained results in the aspect of the formation process of the surface thermal cracks	118
5.4. Relationship between material properties of the cement pastes and cracks characteristics.....	126

5.4.1. Dependence of mechanical parameters on geometric features of cracks.....	126
5.4.2. Dependence of physical parameters on geometric features of cracks.....	131
5.5. Analysis of local microstructure using SEM.....	137
6. Conclusions and final remarks	146
6.1. Summary	146
6.2. Conclusions.....	148
6.3. Suggested directions for further research.....	151
Literature.....	152
List of tables	165
List of figures.....	167

Wykaz ważniejszych oznaczeń

Ze względu na różne znaczenie niektórych symboli oraz zachowanie oryginalnej postaci cytowanych wzorów, niektóre symbole i oznaczenia są objaśnione w tekście przy odpowiednich pozycjach.

d	średnica zastępcza
e_i	reszta modelu
$f_c(T)$	wytrzymałość na ściskanie, po obciążeniu temperaturą
$f_c(W)$	wytrzymałość na ściskanie, wzorcowa
$f_{cf}(T)$	wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu, po obciążeniu temperaturą
$f_{cf}(W)$	wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu, wzorcowa
k	liczba zmiennych objaśniających
n	liczba obserwacji
w/s	wskaźnik woda/spoiwo
y_i	wartość rzeczywista zmiennej zależnej (objaśnianej)
\hat{y}_i	wartość przewidywana zmiennej zależnej (objaśnianej)
\bar{y}	średnia wartość zmiennej zależnej (objaśnianej)
\bar{A} lub A_{sr}	średnia powierzchnia przekroju cząstki, średnie pole powierzchni klastra
$D(T)$	gęstość pozorną, po obciążeniu temperaturą
$D(W)$	gęstość pozorną, wzorcowa
F_C	siła połączenia między cząsteczkami
F_K	siła kapilarna
\bar{l} lub l_{sr}	średnia cięciwa ziaren, średnia szerokość rozwarcia rysy
\bar{L} lub L_{sr}	średnia długość linii obwodu ziarna, średnia długość linii obwodu klastra
R^2	współczynnik determinacji
s_i	skurcz liniowy w i -tym dniu dojrzewania próbki, gdzie $i = 3, 7, 14, 21$
$s_{28}(T)$	skurcz po 28 dniach, po obciążeniu temperaturą,
$s_{28}(W)$	skurcz po 28 dniach, wzorcowy
S_e	błąd standardowy estymacji
S_o	powierzchnia zwilżenia
S_w	powierzchnia właściwa
V	współczynnik zmienności
W	współczynnik zmienności losowej
σ	napięcie powierzchniowe
ρ	współczynnik korelacji
ρ_w	gęstość właściwa
ΔG^A	energia swobodna Gibbsa, przyrost entalpii swobodnej

ΔH^A	entalpia tworzenia powierzchni
ΔP	zmiana ciśnienia środowiska i płynu (ciśnienie Laplace'a)
$\Delta s (T)$	przyrost skurczu liniowego po szoku termicznym

Streszczenia

Wpływ składu kompozytów cementowych na geometrię ich spękań termicznych

Zmienny charakter oddziaływań środowiskowych (w tym też oddziaływania termiczne) w jakich pracują kompozyty cementowe powoduje w strukturze materiału szereg zjawisk, które mogą powodować zarysowanie kompozytu. Rysy poprzez propagację łączą się, bądź przecinają tworząc na powierzchni materiału charakterystyczną strukturę spękań określaną jako spękania termiczne – spękania klastrowe – spękania bezładne. Powstała struktura klastrowa zgodnie z zasadami samoorganizacji wykazuje fraktalny charakter.

W pracy dokonano identyfikacji czynników wpływających na charakterystyki geometryczne spękań termicznych (spękań klastrowych) modyfikowanych zaczynów cementowych oraz określono zależności pomiędzy wybranymi właściwościami materiałowymi zaczynów, a parametrami stereologicznymi tych spękań. Modyfikacja zaczynów polegała na zastąpieniu części cementu metakaolinitem lub mikrokrzemionką, a także dodaniu zbrojenia rozproszonego w postaci włókien polipropylenowych lub nanorurek węglowych. Przebadanych zostało łącznie 10 serii modyfikowanych zaczynów cementowych, gdzie w ramach każdej serii próbki były wykonywane o trzech wskaźnikach w/s równych odpowiednio 0,4; 0,5; 0,6.

W celu ilościowego opisu powierzchniowej struktury spękań termicznych, zaproponowano pomiar i wykorzystanie trzech parametrów stereologicznych: \bar{A} – średnie pole powierzchni klastra, \bar{L} – średnia długość linii obwodu klastra, \bar{I} – średnia szerokość rozwarcia rysy. Opracowano komputerowe procedury analizy obrazu pozwalające na pomiar powyższych charakterystyk.

Wykonane badania laboratoryjne pozwoliły na określenie podstawowych cech materiałowych badanych zaczynów tj., wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu, gęstość pozorna, skurcz. Obliczono także ich kruchość i przyrost odkształceń liniowych po oddziaływaniu podwyższonej temperatury. Cechy te zostały określone dla próbek wzorcowych i dla próbek po obciążeniu termicznym. Modyfikowane zaczyny cementowe zostały poddane oddziaływaniu temperatury 250°C, przez okres 4 godzin. Taki sposób obciążenia próbek temperaturą sprawił, że powstające w porach i kapilarach zaczynu ciśnienie pary wodnej, oraz odkształcenia objętościowe materiału, spowodowały propagację i przekształcenie rys technologicznych w makrorysy widoczne na powierzchni próbki, które uformowały strukturę spękań klastrowych. Tym samym uchwycony został początkowy etap destrukcji materiału.

Przeprowadzone w pracy pomiary, analiza obrazu i rozważania wykazały, że charakterystyki geometryczne klastrów zależą od zmiennych technologicznych w procesie produkcji modyfikowanych zaczynów cementowych, a proces samoorganizacji struktury kształtowany jest przez oddziaływania międzycząsteczkowe

w środowisku dyspersyjnym zaczynu cementowego, oraz od fizyko-chemicznych zmian systemu zachodzących w wyniku procesu hydratacji cementu. Stwierdzono, że rozmiar klastra zależy głównie od sił kapilarnych w układzie dyspersyjnym woda – ziarna cementu, a także od stężenia fazy dyspersyjnej (ziarna spoiwa) w ośrodku dyspergującym (woda). Dodatkowo odległość pomiędzy międzyklastrowymi powierzchniami rozdziału zależna jest od odkształceń klastrów.

Opracowano zależności pomiędzy zmierzonymi parametrami stereologicznymi spękań termicznych, a zbadanymi w pracy właściwościami mechanicznymi i fizycznymi zaczynów cementowych. Przeprowadzona analiza wykazała, że parametry fizyczne są silniej skorelowane z charakterystykami geometrycznymi spękań klastrowych niż parametry mechaniczne.

Badania przeprowadzone z wykorzystaniem SEM i EDS pozwoliły na identyfikację mikrospełkań termicznych, które stanowią obszary międzyklastrowych powierzchni rozdziału pomiędzy klastrami niższych poziomów, w porównaniu do klastrów obserwowanych po zeskanowaniu powierzchni próbki.

Charakter przeprowadzonych badań wpisuje się w definicję badań podstawowych, a otrzymane wyniki w długofalowej perspektywie będą niezbędną podstawą do opracowania nieniszczącej metody badawczej pozwalającej na ocenę stopnia degradacji materiału cementowego, pracującego w rzeczywistej konstrukcji budowlanej w warunkach eksploatacji.

The influence of cement composites' composition on the geometry of their thermal cracks

Changing nature of environmental impacts (including thermal effects) in which the cement composites are operating, causes in the material's structure a number of phenomena that can cause cracking of the composite. Cracks combine by propagation, or intersect to form on the material's surface a characteristic structure of cracks known as the thermal cracks – the cluster cracks – the map cracking. The cluster structure in accordance with the principles of the self-organization exhibits the fractal nature.

At work the identification of factors affecting the geometrical characteristics of the thermal cracks (the cluster cracks) of modified cement pastes was carried out and the relationships between selected material properties of the cement pastes and the stereological parameters of these cracks were determined. Modification of the cement pastes consisted of replacing part of cement by the metakaolinite or the microsilica, as well as the addition of a distributed reinforcement in the form of the polypropylene fibers or the carbon nanotubes. Tested has been a total of 10 series of the modified cement pastes, in which within each series of samples were performed at three *w/b* indicators equal respectively 0.4; 0.5; 0.6.

For the quantitative description of the surface structure of the thermal cracks, three stereological parameters were proposed and used: \bar{A} – the average cluster area, \bar{L} – the average cluster perimeter, \bar{I} – the average crack width. The image analysis procedures have been developed for the measurement of these characteristics.

Laboratory tests have allowed to define the main material characteristics of the tested cement pastes, i.e., the compressive and the tensile strength, the apparent density, the shrinkage. The fragility and the growth of linear deformation after exposure to elevated temperature was calculated. These characteristics have been specified for the standard samples and the samples after thermal load. The modified cement pastes have been subjected to the influence of temperature 250°C, for a period of 4 hours. The temperature load of the samples caused that the pressure of water vapor created in the pores and the capillaries of the cement paste, and the volumetric deformation of the material resulted in propagation and transformation of the technological cracks into the macro-cracks visible on the samples' surface that formed the structure of the cluster cracks. Ipso facto the initial stage of the material's destruction was captured.

The measurement, the image analysis, and the considerations carried out have shown that the geometric characteristics of the clusters depend on technological variables in the production process of the modified cement pastes. The structure's self-organization process is shaped by the intermolecular interactions in a dispersion medium of the cement paste and is shaped by the physico-chemical system changes taking place as a result of the process of the cement's hydration. It was

found that the cluster size depends mostly on the capillary forces in the water - cement grains dispersion system, as well as the concentration of the dispersion phase (the binder's grain) at the dispersing agent (water). In addition, the distance between the separation surfaces between clusters depends on the cluster's deformation.

The relationships between measured stereological parameters and studied in the work the mechanical and the physical properties of the cement pastes were developed. Analysis carried out showed that the physical parameters are more strongly correlated with the geometric characteristics of the clusters than the mechanical parameters.

Research carried out using SEM and EDS have allowed the identification of the thermal micro-cracks, which are areas of the separation surfaces between clusters of lower levels compared to the observed clusters after scanning the surface of the sample.

The nature of the research falls within the definition of the basic research, and the obtained results in the long term will be the necessary foundation for the development of non-destructive test method for the evaluation of the degree of degradation of cementitious material, which is working in a real building structure in operating conditions.

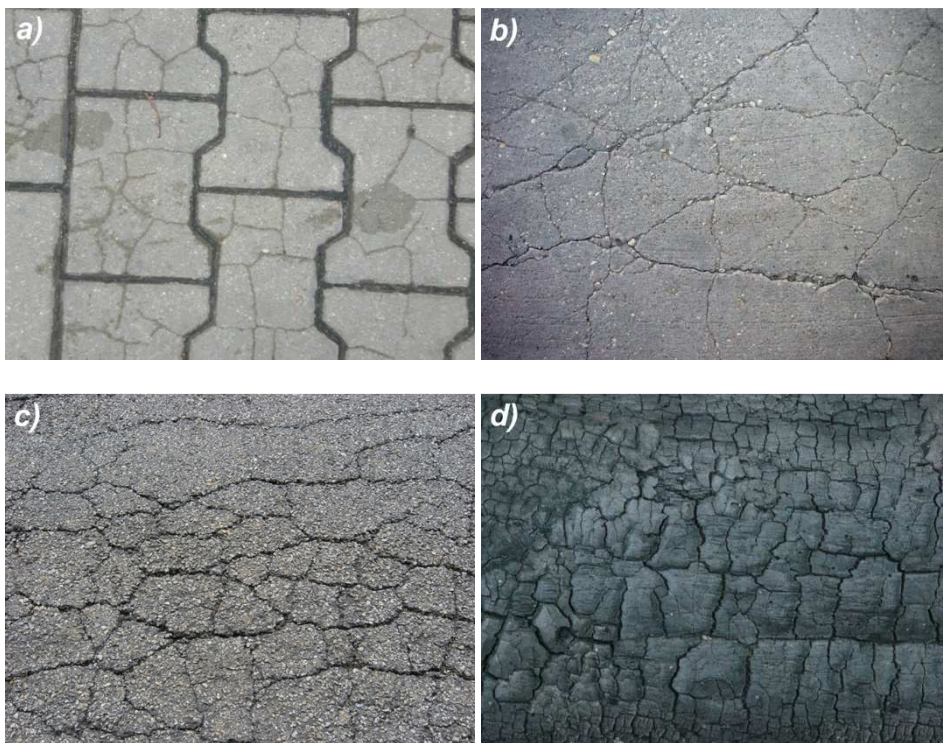
1. Wstęp

Kompozyty cementowe są jednymi z podstawowych materiałów budowlanych stosowanych na szeroką skalę na świecie. Powodem tego są przede wszystkim: technologiczna łatwość wykonania materiału cementowego, dostępność surowców niezbędnych do produkcji, niski koszt wytworzenia, wysoka trwałość w ciągu wielu dziesięcioleci użytkowania, możliwość kształtowania dowolnej formy, możliwość recyklingu i wiele innych. Wpływ branży budowlanej na środowisko jest ogromny, ponieważ szacuje się, że budownictwo zużywa ponad 40% światowej produkcji energii, produkuje około 35% światowej emisji gazów cieplarnianych i zużywa około 50% masy przetwarzanych materiałów. Branża operuje gigantycznymi ilościami materii, przykładowo roczna globalna produkcja betonu wymaga 0,8 mld ton wody, 1,5 mld ton cementu i 20 mld ton kruszywa.

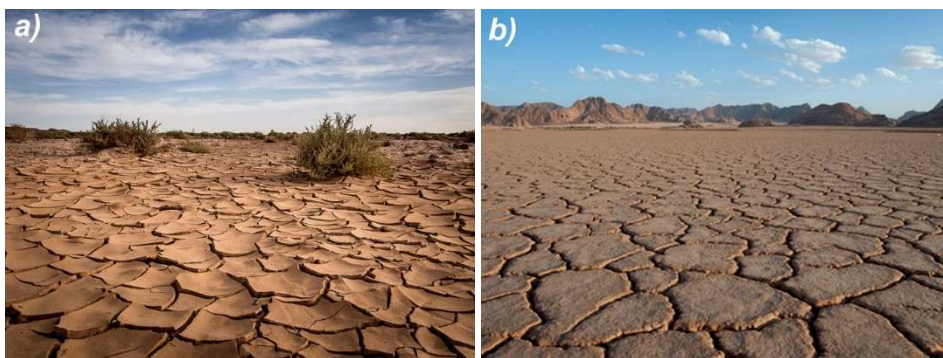
Budownictwo jako branża bardzo silnie związana jest z koncepcją zrównoważonego rozwoju, na czym w dobie ciągłego postępu technologicznego i cywilizacyjnego jest skupiana obecnie uwaga [58, 89]. Wszystkie wymienione wyżej cyfry i przesłanki wskazują za bardzo zasadne badanie pod kątem naukowym, a dalej praktycznym materiałów cementowych w kompleksowy sposób, w celu np.: poprawy właściwości gotowego wyrobu, zmniejszeniu zużycia surowców, poznaniu czynników powodujących destrukcję kompozytu, poznaniu i zrozumieniu procesów strukturotwórczych, itp. Obecnie technologia betonu jest nauką interdyscyplinarną wykorzystującą różne dziedziny wiedzy i jest jednym z najprężniej rozwijających się obszarów badawczych poświęconych budownictwu, które jest podstawową gałęzią gospodarki każdego państwa. Prace poznawcze i rozwojowe w inżynierii materiałowej są wpisane w strategiczne obszary tematyczne badań i priorytety naukowe kraju, jak i całej Unii Europejskiej [67].

Zmienny charakter oddziaływań środowiskowych w jakich pracują kompozyty cementowe powoduje w strukturze materiału szereg zjawisk, których efektem są odkształcenia objętościowe materiału. Odkształcenia te mogą powodować zarysowanie kompozytu. Rysy poprzez propagację łączą się, bądź przecinają tworząc charakterystyczną strukturę spękań określaną w dalszej części pracy jako spękania klastrowe [42, 170]. Ta charakterystyczna siatka spękań jest znamieną dla prawie wszystkich materiałów budowlanych i nie tylko (Rys. 1.1). Natomiast cała idea badania i analizy spękań klastrowych została zapoczątkowana na podstawie obserwacji dużych, płaskich powierzchni wysuszonego gruntu gliniastego, np.: pozostałości po wysuszonych jeziorach, pustynie (Rys. 1.2) [5, 121].

W niniejszej pracy opisane są badania modyfikowanych zaczynów cementowych, gdzie ich modyfikacja polegała na zastąpieniu części cementu dodatkiem pucolanowym (metakaolinitem lub mikrokrzemionką) lub dodaniu zbrojenia rozproszonego (w postaci włókien polipropylenowych lub nanorurek węglowych).



Rys. 1.1. Spękania klastrowe widoczne na: a) betonowej kostce brukowej [M. Szelağ], b) posadzce betonowej [65], c) nawierzchni asfaltowej [71], d) przypalonym drewnie [72]



Rys. 1.2. Spękania klastrowe gruntu gliniastego widoczne na: a) pustyni Atakama (Chile) [68], b) Wadi Rum (Jordania) [69]

Nanorurki węglowe ze względu na szczególne cechy mechaniczne, termiczne i elektryczne zrewolucjonizowały przemysł elektroniczny i stały się podstawą

rozwoju nanotechnologii jako dyscypliny technologii oraz nauki [147]. Jednakże na całym świecie trwają badania nad możliwością zastosowania nanorurek węglowych w budownictwie, zwłaszcza w technologii betonu. Światowym liderem w tej dziedzinie są naukowcy z krajów azjatyckich, w Polsce ten temat wymaga jeszcze rozpoznania.

Konieczność badania cech struktury zaczynów cementowych jest wysoce uzasadniona, ponieważ jest to podstawowy składnik zapraw i betonów, od którego zależą w głównej mierze cechy techniczne i użytkowe gotowego kompozytu. Dodatkowo modyfikowane zaczyny cementowe znajdują indywidualne zastosowania, np.: do wypełniania kanałów kablowych w konstrukcjach kablobetonowych, do wzmacniania uszkodzonych budowli kamiennych, betonowych i murowanych, do wzmacniania podłoża gruntowego – technologia „jet grouting”, jako iniekcja pod podstawami pali wierconych w gruntach pęczniących, jako uszczelnienie głębokich wykopów wiertniczych i wiele innych [166].

W literaturze poświęca się wiele miejsca na badanie trwałości matrycy cementowej poddanej obciążeniom termicznym, zarówno w zakresie temperatur ujemnych jak i dodatnich. Jednakże najczęściej rozważania te dotyczą oceny parametrów mechanicznych i fizycznych. Wydaje się być interesujące i potrzebne przeanalizowanie struktury spękań termicznych. Jest to o tyle istotne, że spękania matrycy cementowej osłabiają strukturę materiału i zwiększają ryzyko penetracji szkodliwych substancji w głąb kompozytu, tym samym powodując jego postępującą degradację, a w przypadku żelbetu – korozję zbrojenia.

Potrzeba analizy struktury spękań termicznych w ujęciu ilościowym wymaga od autora poszukiwania innowacyjnych metod badawczych, ponieważ brak jest w literaturze informacji o tym czy tego rodzaju analizy były już wykonywane. W tym celu w pracy zaproponowano wykorzystanie komputerowych technik analizy obrazu. W dotychczas przeprowadzonych badaniach, które skupiały się na analizie spękań materiałów cementowych skupiano się głównie na pomiarze i analizie cech indywidualnych rysy, tj. szerokość rozwarcia, długość rysy, itp. Bardzo dużo uwagi poświęcane jest mechanice pęknięcia kompozytowych materiałów budowlanych. Brakuje natomiast prac, w których podejmowana jest próba rozpoznania spękań na powierzchni materiału i analizowania ich jako swoistej, globalnej struktury w odniesieniu do jego właściwości materiałowych. Autor w swoich badaniach opisuje ilościowo rysy za pomocą parametrów stereologicznych, uzyskanych z analizy zeskanowanej powierzchni spękanego materiału cementowego.

Interesującym wydaje się być także zidentyfikowanie czynników wpływających na charakterystykę rys i spękań materiału (ich wielkość, szerokość, itp.). Wyniki tych badań, oprócz znaczenia poznawczego w dalszej perspektywie mogą być przydatne w praktyce – znając te zależności będzie można sterować procesem technologicznym w zakresie doboru odpowiednich składników kompozytu cementowego i ich wzajemnych proporcji w celu ograniczenia procesu pęknięcia materiału cementowego, poddanego zmiennemu oddziaływaniu środowiska.

Powyższe rozważania posłużyły do określenia problemu naukowego i sformułowania celów pracy, określenia zakresu i przyjęcia niezbędnych metod badawczych.

Praca składa się z 6 rozdziałów. Rozdział 1 stanowi wprowadzenie w tematykę utworu. W rozdziale 2 określono problem naukowy pracy i cele szczegółowe, których zrealizowanie jest wymagane do rozwiązania problemu naukowego. Przedstawiono także zakres pracy. W rozdziale 3 zawarto analizę literatury przedmiotu. Omówiono w nim między innymi efekty oddziaływania podwyższonych temperatur na właściwości materiałowe i kompozycję materiałów cementowych, przedstawiono podstawowe informacje dotyczące odkształceń termicznych matrycy cementowej. W rozdziale tym opisano także podstawowe informacje odnośnie dodatków i domieszek stosowanych do kompozytów cementowych, skupiono się na materiałach użytych w trakcie badań – mikrokrzemionka, metakaolinit, włókna polipropylenowe, i nanorurki węglowe. Zamieszczono informacje odnośnie wpływu tych dodatków i domieszek na właściwości materiałów cementowych poddanych obciążeniom termicznym. Następnie omówiono proces samoorganizacji struktury kompozytowych materiałów budowlanych, przeanalizowano oddziaływania i zjawiska jakie zachodzą pomiędzy cząsteczkami w środowisku dyspersyjnym, a także dokonano analizy procesu kształtowania się struktury klastrowej na różnych poziomach niejednorodności strukturalnej materiału. W końcowej części rozdziału podano podstawowe informacje odnośnie stereologii, parametrów stereologicznych struktury, stosowanych metodach pomiarowych oraz przedstawiono zakres dotychczasowego wykorzystania analizy obrazu do badania właściwości materiałów budowlanych. Rozdział 4 zawiera opis własnych badań doświadczalnych i stosowaną w pracy metodykę. W rozdziale 5, zasadniczym dla utworu, zamieszczono wyniki zrealizowanych badań własnych oraz ich analizę, w tym między innymi: badania wybranych właściwości wytrzymałościowych i fizycznych modyfikowanych zaczynów cementowych, pomiary parametrów stereologicznych spękań klastrowych. Określono także zależności pomiędzy zbadanymi parametrami mechanicznymi i fizycznymi, a wielkościami stereologicznymi spękań oraz dokonano analizy mikrostruktury zaczynów z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) i mikroanalityzatora rentgenowskiego (EDS). Rozdział 6 stanowi podsumowanie pracy, obejmuje wnioski i uwagi końcowe, w tym także proponowane kierunki dalszych badań naukowych.

Praca została opatrzona streszczeniem w języku polskim i angielskim. Praca zakończona jest wykazem źródeł literaturowych, spisem rysunków i spisem tabel. Przedstawione w niniejszym utworze wyniki badań są wynikiem prac wykonanych w ramach rozprawy doktorskiej autora, a treść niniejszej pracy jest esencją treści tej rozprawy.

2. Problem naukowy, cele i zakres pracy

2.1. Problem naukowy i cele pracy

Problemem naukowym pracy jest identyfikacja czynników wpływających na charakterystyki geometryczne spękań termicznych (spękań klastrowych) modyfikowanych zaczynów cementowych oraz określenie zależności pomiędzy wybranymi właściwościami materiałowymi zaczynów, a parametrami stereologicznymi tych spękań.

Rozwiązanie problemu naukowego, przedstawionego jako główny cel pracy, wymaga zrealizowania celów szczegółowych, do których należą:

1. Określenie parametrów stereologicznych, które ilościowo pozwolą opisać strukturę spękań termicznych oraz opracowanie procedury analizy obrazu służącej do pomiaru tych parametrów.
2. Ocena wpływu rodzaju cementu, dodatków i zbrojenia rozproszonego oraz ilości tych składników w objętości materiału na proces formowania się i geometrię spękań klastrowych.
3. Opracowanie zależności pomiędzy wybranymi parametrami mechanicznymi i fizycznymi, a atrybutami stereologicznymi spękań termicznych.
4. Analiza lokalnej mikrostruktury modyfikowanych zaczynów cementowych poddanych oddziaływaniom termicznym.

2.2. Zakres pracy

Zakres jaki obejmuje praca związany jest z problemem naukowym i celami pracy, i można go zawrzeć w następujących punktach:

1. Dokonanie krytycznego przeglądu literatury tematu badawczego, w tym: wpływ dodatków i domieszek, właściwości matrycy cementowej poddanej oddziaływaniom podwyższonych temperatur, samoorganizacja struktury materiałów cementowych, stereologia i metody analizy obrazu.
2. Opracowanie zakresu badań własnych i stosowanej metodyki.
3. Opracowanie zestawu receptur modyfikowanych zaczynów cementowych w kombinacji trzech wskaźników w/s (0,4; 0,5; 0,6).
4. Ocena wybranych właściwości fizycznych i mechanicznych modyfikowanych zaczynów cementowych.
5. Zdefiniowanie parametrów stereologicznych do opisu struktury spękań oraz opracowanie procedury analizy obrazu niezbędnej do wykonania pomiarów.
6. Analiza uzyskanych wyników badań.
7. Określenie relacji pomiędzy parametrami stereologicznymi spękań, a zbadanymi cechami materiałowymi zaczynów.
8. Przeprowadzenie analizy lokalnej mikrostruktury modyfikowanych zaczynów cementowych z SEM i (EDS).
9. Podsumowanie, sformułowanie wniosków końcowych oraz podanie kierunków dalszych badań.

3. Analiza literatury przedmiotu

3.1. Wpływ podwyższonych temperatur na właściwości matrycy cementowej

Niekorzystny wpływ podwyższonych temperatur na pracę konstrukcji budowlanych przejawia się zmianą właściwości fizyko-mechanicznych nagrzanego materiału oraz wystąpieniem w jego objętości naprężeń i odkształceń. Zachodzące transformacje i reakcje wewnątrz wielofazowej struktury kompozytu cementowego powodują jego postępującą degradację wraz ze wzrostem oddziaływującej temperatury.

W przypadku betonu, gdzie 65–80% objętości materiału zajmuje kruszywo, zachowanie się tego materiału w podwyższonych temperaturach warunkowane jest w dużym stopniu rodzajem użytego kruszywa oraz otaczającą matrycą. Powszecznie wytwarzane betony kruszywowe są termicznie stabilne do temperatur rzędu 300–350°C. Właściwości kruszyw mające wpływ na zachowanie się betonu w podwyższonych temperaturach to przede wszystkim: rozszerzalność termiczna, współczynnik przewodzenia ciepła, chemiczna stabilność w określonych temperaturach, termiczna stabilność i integralność [86, 123, 127].

Reakcja matrycy cementowej na podwyższone temperatury jest złożona co wynika z jej zróżnicowania chemicznego [17, 86, 106, 127] oraz występowania wielu poziomów niejednorodności strukturalnej [42]. Zmiany w składzie chemicznym i mikrostrukturze stwardniałego zaczynu cementowego pojawiają się stopniowo i w sposób ciągły od temperatury pokojowej aż do 1000°C. W temperaturze 20°C, od 30 do 60% objętości zaczynu cementowego zajmuje woda odparowywalna. Początkowo wraz ze wzrostem temperatury następuje stopniowe usuwanie wilgoci z materiału (woda wolna). Całkowite usunięcie wody niezwiązanej następuje w 105°C pod warunkiem wystarczająco długiej ekspozycji materiału na podwyższoną temperaturę. Od 105°C woda silnie związana chemicznie i fizycznie (w tym woda zawarta w produktach hydratacji) zaczyna być usuwana z matrycy cementowej na skutek rozpadu i dehydratacji poszczególnych faz. Przyjmuje się, że zasadniczo dehydratacja zaczynu cementowego kończy się w temperaturze około 850°C [57, 123, 159].

Podczas pierwszego ogrzewania zaczynu cementowego odparowuje znaczna ilość wolnej wody zlokalizowanej w większych porach blisko powierzchni materiału. Następnie od temperatury 100°C proces parowania nasila się wraz ze wzrostem ilości usuniętej wody w wyniku wzrostu ciśnienia pary wodnej nasyconej w porach materiału [158]. Początkowo w temperaturze pomiędzy 150–180°C stabilność termiczną traci żel tobermorytowy [57]. W zakresie temperatur pomiędzy 200–400°C rozpoczyna się powolne, a potem szybko wzrastające oddawanie wody półzwiązanej (kapilarna, żelowa). Wodorotlenek wapniowy jest stabilny chemicznie do temperatury około 400°C. Od tej temperatury do około 535°C proces dehydratacji ($\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$) silnie narasta i zostaje zakończony w temperaturze około 600°C. W temperaturze 600 - 700°C następuje rozpad fazy

CSH i formacja β -C2S i β -CS [1, 130]. Jednocześnie rozpoczyna się proces dekarbonizacji spoiwa cementowego ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). Postępujący rozkład kryształów cementowych pociąga za sobą spadek spójności materiału co skutkuje rozpadem zaczynu cementowego [116].

W makro- i mikroskali efektem przedstawionych wyżej procesów jest powstawanie rys na powierzchni i wewnątrz materiału [45, 46]. Degradacja materiału cementowego nie zależy tylko od wartości temperatury na jaką jest ekspozycyjny element. Duży wpływ ma kinetyka nagrzewu – prawdopodobieństwo wystąpienia powierzchniowych defektów struktury jest dużo większe w przypadku nagłego obciążenia próbki wysoką temperaturą (szok termiczny), niż w momencie gdy temperatura narasta w sposób stopniowy aż do określonej wartości [105, 106, 127]. Szok termiczny prowadzi do powstania dużej wartości gradientu temperatury pomiędzy powierzchnią zewnętrzną, a wnętrzem elementu w stosunkowo krótkim czasie. W przypadku betonu spękania w głównej mierze są spowodowane różną odkształcalnością termiczną kruszywa i matrycy cementowej oraz naprężeniami powstałymi w wyniku gradientu temperatur pomiędzy powierzchnią zewnętrzną a wewnętrzną materiału [33, 113]. Dodatkowo wzrastające w porach ciśnienie pary wodnej powoduje w nano- i mikrostrukturze przekroczenie lokalnej wytrzymałości na rozciąganie zaczynu cementowego co skutkuje jego postępującą degradacją.

Właściwości zaczynu cementowego, jak i betonu, takie jak: początkowa plastyczność mieszanki, porowatość, zawartość wilgoci, temperatura powodują że kompozyty te są odkształcalne. Wśród zmian objętościowych można wyróżnić [86]:

- skurcz wewnętrzny, który jest wynikiem kontrakcji (zmniejszenie objętości absolutnej zaczynu cementowego podczas hydratacji) w czasie wiązania cementu z wodą,
- skurcz zewnętrzny, bądź odwrotność – pęcznienie spowodowane zmianami wilgotności w zaczynie cementowym,
- skurcz samoistny – gdy w wiążącym betonie pozostanie za mało wody,
- odkształcenia termiczne spowodowane oddziaływaniem niższej, bądź wyższej temperatury na element cementowy,
- odkształcenia powstałe na skutek oddziaływań mechanicznych (obciążen zewnętrznych, np.: ściskanie elementu powoduje jego skrócenie, a rozciąganie jego wydłużenie).

Istotą skurczu zewnętrznego jest fakt, że podczas ubywania wolnej wody z objętości zaczynu, w jego pustkach powstają siły przyciągające cząstki żeluz i całe ziarna cementu, co skutkuje zmniejszaniem się rozmiarów poszczególnych porów, a więc zachodzi skurcz. Duży wpływ na skurcz zaczynu cementowego ma woda, która jest usuwana z mniejszych porów – porów kapilarnych, a nie z mikro, czy makroporów. Jest to spowodowane faktem, że im mniejsze są pory, tym większe jest podciśnienie zaciskające pustkę.

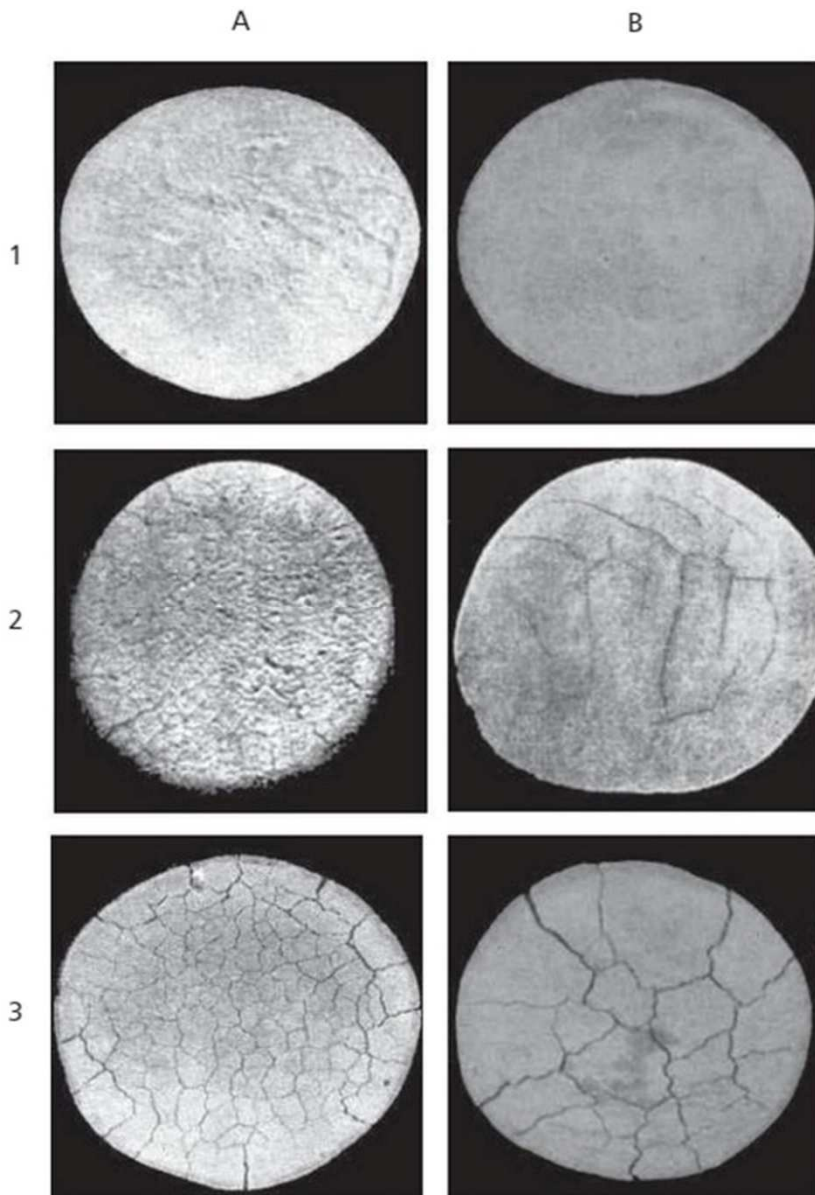
W literaturze istnieje wiele prac poświęconych zmianom właściwości mechanicznych (wytrzymałościowych) i fizycznych zaczynów, zapraw i betonów w podwyższonych i wysokich temperaturach [17, 32, 56, 106, 123, 127, 187, 195]. Natomiast poniżej szerzej zostanie omówione zjawisko odkształceń termicznych zaczynów cementowych i wynikające z tego spękania termiczne, co jest bezpośrednio przedmiotem badań w niniejszej pracy.

Beton oraz zaczyn, jak większość ciał obserwowanych w naturze, w wyniku ogrzewania wydłuża się, a w przypadku spadku temperatury – skraca się [17, 86, 106, 127]. Zmiany w odkształceniach następują relatywnie szybko. Dlatego w przypadku występowaniu przeszkód we swobodnym odkształcaniu powstają naprężenia, które mogą spowodować przekroczenie lokalnej wytrzymałości na rozciąganie materiału, a tym samym prowadzić do spękań.

Odształcalność termiczna betonu wyrażona jest współczynnikiem odkształcalności termicznej (zwanym też współczynnikiem rozszerzalności termicznej), który dla uwodnionego zaczynu cementowego przyjmuje wartości w zakresie od $11 \cdot 10^{-6}$ do $20 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ [117, 127]. Na rozszerzalność cieplną zaczynów wpływają dwie składowe: rzeczywisty współczynnik związany z przepływem ciepła, oraz ciśnienie powodowane przez pęcznienie. Pęcznienie natomiast, pojawia się wskutek obniżenia napięcia kapilarnego wody zawartej w uwodnionym zaczynie cementowym w wyniku wzrostu temperatury [143]. W momencie kiedy zaczyn cementowy jest częściowo lub w pełni nasycony wodą, przy jednoczesnym jego podgrzewaniu, występująca dyfuzja wilgoci z żelu do porów kapilarnych, jest częściowo wyrównywana przez kontrakcję wynikającą z utraty wody przez żel, na skutek osuszania zaczynu. Współczynnik odkształcalności termicznej zaczynów cementowych jest najwyższy przy ich wilgotności wynoszącej ok. 50–70% [117, 127].

Odształcalność termiczna stwardniałej matrycy cementowej jest dużo wyższa niż popularnie stosowanych kruszyw do betonu (piasku, żwiru, granitu, bazaltu, itp.). Przyjmuje się, że rozszerzalność termiczna betonu jest funkcją zawartości kruszywa w jego objętości, oraz współczynnika odkształcalności termicznej tego kruszywa [12, 189].

Badanie zmian objętościowych (występowanie nadmiernego skurczu lub pęcznienia) zaczynów cementowych, z punktu widzenia przydatności cementu do zastosowania w produkcji betonu, jest znormalizowane [138] i przeprowadza się je w pierścieniu Le Chateliera. Z praktycznego punktu widzenia wygodniejszym jest prowadzenie obserwacji na tzw. próbnym plackach [86, 93], które stosuje się w wielu krajach. Analizując zmiany objętościowe na próbnym plackach obserwuje się ich zachowanie, tzn. powinny nie pękać (Rys. 3.1–1A, 1B). Badanie to daje także pogląd w zakresie wpływu rodzaju odkształceń na geometrię powstałych spękań. I tak rysy promieniste (Rys. 3.1–3A, 3B) są oznaką, że zaczyn pęcznieje, a rysy współśrodkowe (Rys. 3.1–2A, 2B) – że się kurczy.



Rys. 3.1. Próbkę z aczynu cementowego wykazujące [86]: 1 – stabilność objętościową; 2 – skurcz; 3 – pęcznienie; A – widok z góry; B – widok od spodu

Spękania termiczne z aczynu cementowego powstają w wyniku złożonych procesów chemicznych, fizycznych i wynikających z tego zmian objętościowych matrycy cementowej. Przykładowe spękania termiczne z aczynu cementowego

przedstawiono na Rys. 3.2. Kształt i geometria spękań tworzą na powierzchni próbki charakterystyczną formę, określaną niekiedy mianem spękań bezładnych – „map cracking” [24]. Natomiast autor pracy, za [42] stosuje termin – spękania klastrowe.



Rys. 3.2. Spękania termiczne (klastrowe) zaczynu cementowego z cementu portlandzkiego o $w/c = 0,5$ [M. Szelağ]

Podsumowanie

W dotychczas przeprowadzonych badaniach krajowych i zagranicznych, wpływ temperatury (zarówno w zakresie temperatur dodatnich i ujemnych) na trwałość betonów, zapraw i zaczynów cementowych określa się badając najczęściej charakterystyki mechaniczne kompozytów cementowych (wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na rozciąganie, moduł sprężystości, itp.). Brakuje natomiast prac, w których autorzy analizują charakterystyki geometryczne spękań termicznych powstałych w wyniku oddziaływania podwyższonej temperatury.

3.2. Efekty stosowania dodatków i domieszek

Autor pracy w swoich badaniach wykorzystuje mikrokrzemionkę, metakaolin, włókna polipropylenowe oraz nanorurki węglowe. Poniżej przedstawiono najważniejsze informacje odnośnie każdego z w/w dodatków.

Mikrokrzemionka

Mikrokrzemionka jest produktem ubocznym otrzymywanym podczas produkcji krzemu i stopów żelazokrzemu w piecach łukowych. Uchodzący z pieca lotny tlenek krzemu (SiO) utlenia się, a następnie kondensuje się w postaci bardzo drobnych sferycznych cząstek amorficznej krzemionki (SiO_2). Krzemionka w takiej postaci jest dużo bardziej reaktywna od swojego odpowiednika w formie krystalicznej, a małe wymiary cząstek dodatkowo wpływają na przyspieszenie reakcji z $Ca(OH)_2$ powstającym podczas procesu hydratacji cementu portlandzkiego. Cząstki mikrokrzemionki wypełniają wolne przestrzenie pomiędzy ziarnami cementu przekładając się bezpośrednio na polepszenie zagęszczenia [106].

Generalnie gęstość pyłów krzemionkowych wynosi około $2,2 \text{ g/cm}^3$. Średnica cząstek mikrokrzemionki zawiera się w przedziale od $0,03$ do $0,3 \text{ }\mu\text{m}$, natomiast

ich średnia wartość średnicy wynosi zwykle 0,1 μm . Powierzchnię właściwą tak drobnoziarnistego materiału określa się metodą adsorpcji azotu i wynosi ona około 20 m^2/kg . Tak duża powierzchnia właściwa sprawia, że mikrokrzemionka ma duże zapotrzebowania na wodę w celu prawidłowego zwilżenia jej powierzchni. To sprawia, że przy niskich stosunkach wodno-cementowych niezbędne jest stosowanie superplastyfikatorów, celem zachowania odpowiedniej urabialności [39].

Pyły krzemionkowe stosuje się głównie w celu poprawy właściwości użytkowych betonu, zaprawy lub zaczynu cementowego. Ich zastosowanie znacznie zwiększa szczelność kompozytu (większa odporność na przenikanie jonów chlorowych, odporność na korozję siarczanową), zwiększa wczesną wytrzymałość betonu, dzięki małym rozmiarom wzmacnia najsłabsze miejsca w betonie – warstwę kontaktową zaczynu z kruszywem, obniżając jej lokalną porowatość oraz reagując z $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pyły krzemionkowe są też niezbędnym składnikiem betonów wysokowartościowych, wysokich i ultra-wysokich wytrzymałości [198].

Obecność mikrokrzemionki wpływa również pozytywnie na właściwości świeżego betonu. Mieszanka jest bardziej spoiста, co prowadzi do występowania niewielkiego odsączenia lub nawet jego braku. Niestety może to prowadzić do spękań powstałych od skurczu plastycznego w warunkach suchych, w tym celu należy pamiętać o odpowiedniej pielęgnacji kompozytu cementowego zwłaszcza we wczesnej fazie dojrzewania. Z drugiej strony w materiale nie występują pustki spowodowane przez uwięzioną, odsączaną wodę. Pyły krzemionkowe zwiększają skurcz kompozytu cementowego w porównaniu do betonu wykonanego tylko z cementem portlandzkim o około 15% [127].

W zakresie reakcji kompozytów cementowych zawierających mikrokrzemionkę na podwyższone temperatury wynika, że beton zawierający 10% dodatek mikrokrzemionki ma lepszą odporność termiczną (mniejszą porowatość, większą wytrzymałość na ściskanie i większą gęstość objętościową) w temperaturach 450°C i 600°C, w porównaniu do próbek klasycznego betonu [59]. Autorzy wnioskują, że może to być spowodowane powstaniem dodatkowej fazy żelu tobermorytowego w wyniku reakcji mikrokrzemionki z $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Natomiast w pracy [155] pyły krzemionkowe zostały użyte jako 10% substytut masy cementu. Skutkowało to zwiększeniem wytrzymałości na ściskanie o 64,6% po oddziaływaniu temperatury wynoszącej 600°C. Zastosowanie mikrokrzemionki jako substytutu cementu w ilości 20% i 30% zwiększyło wytrzymałość o 28% w temperaturze jak wyżej.

Metakaolinit

Metakaolinit powstaje w wyniku prażenia gliny kaolinitowej ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) w kontrolowanych warunkach termicznych (600–850°C). Kaolin w tej temperaturze przekształca się w amorficzny metakaolinit. Prażenie w wyższej temperaturze może doprowadzić do zmniejszenia aktywności pucolanowej materiału. Metakaolinit jest materiałem relatywnie nowym, naturalnym, dodawanym do zaczynów, zapraw i betonów, a właściwości otrzymywanych kompozytów są ciągle badane.

Ciężar właściwy metakaolinitu wynosi około $2,6 \text{ g/cm}^3$, powierzchnia właściwa – od 12 do $15 \text{ m}^2/\text{g}$. Metakaolinit poza wysoką zawartością reaktywnej krzemionki (SiO_2) zawiera również dużą ilość reaktywnego tlenku glinu (Al_2O_3), które w reakcji z Ca(OH)_2 przekształcają się w uwodniony krzemian wapnia (CSH) oraz uwodniony glinokrzemian wapnia (C_2ASH_8) – gehlenit, co wpływa na zwiększenie parametrów wytrzymałościowych kompozytów cementowych modyfikowanych metakaolinitem [39]. Powyższe reakcje wpływają również na zwiększenie mrozoodporności stwardniałego kompozytu cementowego. Metakaolinit podobnie jak mikrokrzemionka wypełnia wolne przestrzenie pomiędzy ziarnami cementu, przyczyniając się do zmniejszenia porowatości oraz ograniczając adsorpcję wody.

Zastosowanie metakaolinitu zmienia właściwości reologiczne betonu. Zastosowanie 5% dodatku do cementu zwiększa właściwości tiksotropowe mieszanki, nie wpływając w większym stopniu na urabialność [88]. Zauważono także że dodatek metakaolinitu przyspiesza wzrost wczesnej wytrzymałości na rozciąganie. W pracy [142] zbadano parametry wytrzymałościowe betonu z dodatkiem metakaolinitu w podwyższonych temperaturach (do 800°C). Zauważono początkowo wzrost wytrzymałości na ściskanie w temperaturze około 200°C , natomiast po przekroczeniu tej temperatury wartości charakterystyki mechanicznej były mniejsze w porównaniu do odpowiadających próbek zawierających pyły krzemionkowe, popioły lotne, a także klasycznego betonu bez żadnych dodatków.

Włókna polipropylenowe

Włókna polipropylenowe są włóknami syntetycznymi i ich stosowanie do betonów, zapraw i zaczynów rozpoczęło się od wczesnych lat 80-tych. Produkuje się je w różnych długościach (od 6 do 54 mm), ich średnica najczęściej zawiera się w przedziale od 12 do $34 \mu\text{m}$, a moduł Younga zawiera się w zakresie od 35 do 40 MPa. Producenci zalecają dawkowanie w ilości od 0,5 do 2%. Przede wszystkim te włókna skutecznie eliminują rysy i pęknięcia skurczowe powstające w początkowym okresie wiązania elementu betonowego, na skutek rozproszenia ich w ogromnej ilości w objętości kompozytu cementowego. Nie wpływają na inne cechy fizyczne betonu, co ma miejsce w przypadku obecności włókien stalowych w matrycy cementowej. Nie da się obecnie stworzyć materiału cementowego pozbawionego w całości rys skurczowych, natomiast po zastosowaniu włókien polipropylenowych pęknięcia skurczowe stają się tak drobne, że ich wielkość maleje o około 2 – 3 razy w stosunku do betonu konwencjonalnego. Zastosowanie włókien syntetycznych pozwala na zatrzymanie w mieszance przez pierwsze kilka godzin dojrzwania większej ilości wody redukując skurcz do momentu, gdy beton osiąga ostateczną wytrzymałość. Dodatkowe zalety stosowania włókien polipropylenowych jako zbrojenia rozproszonego do kompozytów cementowych to poprawa: odporności na pękanie przy zginaniu, udarowości, odporności na obciążenia zmęczeniowe, odporności na korozję, odporności na skokowe zmiany temperatury, odporności na ścieranie [177].

Materiały cementowe z włókien syntetycznych stosuje się najczęściej w posadzkach betonowych, nawierzchniach lotniskowych i drogowych, w elementach prefabrykowanych, które pracują w środowisku agresywnym (rury, studnie, elementy zbiorników, pale, ściany oporowe), także w obecności środków odladzających (obrzeża i krawężniki) oraz znajdują zastosowanie w betonie natryskowym i konstrukcjach mostowych [92].

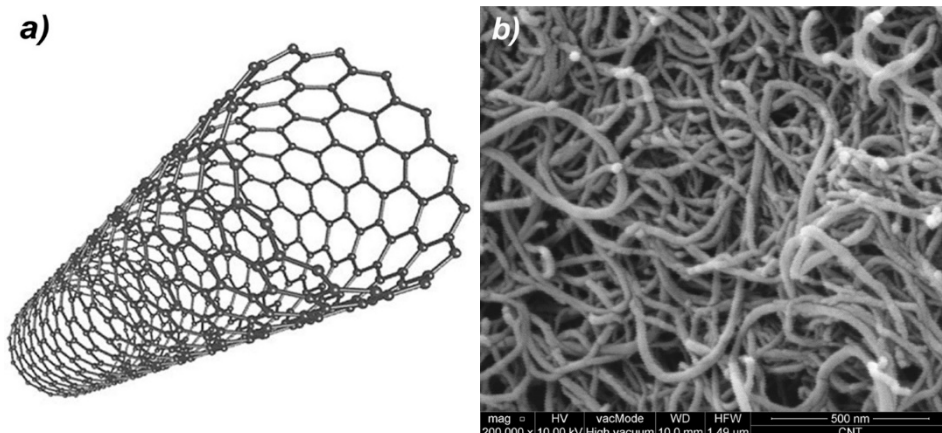
Z przeprowadzonych dotychczas badań [8, 34] wynika, że zastosowanie włókien polipropylenowych do kompozytów cementowych poddanych oddziaływaniu w warunkach pożaru lub w podwyższonej temperaturze, wpływa niekorzystnie na parametry wytrzymałościowe. W temperaturze od 20 do 300°C widoczny jest największy procentowy spadek wytrzymałości fibrobetonu w stosunku do klasycznego betonu, niezależnie od rodzaju zastosowanych włókien oraz składu wagowego tych włókien. W temperaturze powyżej 300°C spadek wytrzymałości fibrobetonu jest zbliżony do czystego betonu. Włókna polipropylenowe topią się już w 150°C więc ich stosowanie w betonach narażonych na działanie ognia jest wyjątkowo dyskusyjne. Jednakże badania [131] wykazały, że w betonie o niskim współczynniku wodno-cementowym (0,26), pomimo stopienia włókien polipropylenowych, nastąpił nieznaczny wzrost szczelności materiału na przechodzenie pary wodnej pod dużym ciśnieniem w porównaniu do klasycznego betonu.

Nanorurki węglowe

Odkrycie nowych odmian alotropowych węgla, zwłaszcza nanostrukturalnych odmian, tj. fulerenów i nanorurek węglowych (CNT – Carbon Nano-Tubes), doprowadziło do przełomu w inżynierii materiałowej. Nanorurki węglowe (Rys. 3.3) to zwinięte w rulon płaszczyzny grafenowe. Taka struktura może mieć w pełni zamkniętą powierzchnię, ponieważ nanorurki są zakończone na jednym bądź obu końcach półkolistymi czaszami. Cechą charakterystyczną CNT jest ich duży stosunek długości do średnicy. Mogą być jednowarstwowe, dwuwarstwowe i wielowarstwowe [165].

Metody wytwarzania nanorurek węglowych są bardzo skomplikowane technologicznie, co sprawia, że obecnie jest to materiał drogi. Cechą wspólną sposobu wytwarzania CNT jest powolna kondensacja gorących par atomów węgla. Uzyskane nanorurki przybierają dwie postaci: pierwszą jest depozyt ze skłębionych, poplątanych, zlepionych węglem amorficznym i losowo pomieszanych nanorurek, drugą postacią są rzędy równoległe wyrośniętych nanorurek na podłożu pokrytym katalizatorem, który jest niezbędny przy produkcji [25, 95].

Morfologia CNT jest szczególna. Materiał ten cechuje się bardzo dużą powierzchnią właściwą, nowymi i zmiennymi właściwościami elektronowymi, bardzo wysokim modułem Younga (ok. 2 TPa), bardzo silnymi wiązaniami między atomami węgla, które dają niebywałą trwałość, wysoką wytrzymałość na rozciąganie (ok. 50 GPa) i zginanie oraz bardzo dobrą przewodność ciepła i prądu elektrycznego. Ich średnica najczęściej oscyluje w zakresie od 1 do 100 nm, a długość od 10 nm do 10^2 m [25, 79, 80].



Rys. 3.3. Nanorurki węglowe: a) komputerowy model struktury [66]; b) obraz SEM (powiększenie x200000) [M. Szelaǳ]

Od wielu lat trwają badania nad zastosowaniem nanorurek węglowych w medycynie i elektronice. Natomiast wyjątkowo nowym podejściem jest użycie CNT w technologii betonu, jako np.: nanozbrojenia [200], gdzie już niewielki dodatek nanocząstek może polepszyć właściwości mechaniczne kompozytu cementowego. W badaniach [103, 104] wykazano, że zastosowanie wielowarstwowych nanorurek węglowych wpływa pozytywnie na nano- i mikromechaniczne właściwości zaczynów cementowych. Ponadto zwiększona została odporność na pękanie matrycy cementowej, oraz lokalna sztywność fazy CSH (badanie nanotwardości). Wykazano także, że zmniejszeniu uległa porowatość matrycy. Przeprowadzone badania [111] potwierdziły spadek lokalnej porowatości matrycy cementowej po zastosowaniu wielowarstwowych nanorurek węglowych. Zaobserwowano także wzrost wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych. Z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) zauważono, że wprowadzone do matrycy cementowej nanorurki stworzyły mostki pomiędzy nano- i mikrorysami w spoiwie zwiększając jej odporność na rozciąganie i dalszą propagację rys – to samo wykazały badania amerykańskich naukowców [114]. Na podstawie przytoczonych wyżej badań nanorurki dawkuje się w ilości od 0,04 do 0,5% masy cementu.

Największym problem w wykorzystaniu nanorurek węglowych, jako dodatku do kompozytów cementowych jest ich nierównomierna dyspersja i mała przychepność do zaczynu cementowego. Samo wsypanie nanorurek do zaczynu nie daje praktycznie żadnego efektu, ponieważ mają one tendencję do aglomeracji w różnych rodzajach roztworów z powodu ich dużego rozwinięcia powierzchni. Najczęściej CNT stosuje się jako wodną zawiesinę w obecności środka powierzchniowo czynnego, która została wcześniej poddana sonifikacji – w celu uzyskania dyspersji o dużym stopniu rozproszenia nanorurek węglowych. W tym celu

stosowano między innymi techniki SFC (chromatografia z fazą ruchomą w stanie nadkrytycznym) [103, 104]. Jako środek powierzchniowy czynny między innymi używano H_2SO_4 , HNO_3 [111, 112] oraz izopropanol [114]. Stabilną dyspersję nanorurek węglowych uzyskuje się także w obecności SDS [185, 197] (dodecylsulfian sodu), NaDDBS (dodecyl-benzeno-sulfonian sodowy), DMAc (dimetyloacetamid) [185]. Dyspersje nanorurek węglowych z SDS, NaDDBS oraz DMAc dotychczas nie były stosowane w kompozytach cementowych. Bardzo wysoki stopień rozproszenia CNT oraz stabilną wodną dyspersję (stabilność przez parę miesięcy) uzyskuje się w obecności SDS, co zostało zbadane przy użyciu spektroskopu UV oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) [197].

Podsumowanie

Z przeprowadzonej analizy literatury wynika, że brakuje prac związanych z badaniem właściwości modyfikowanych kompozytów cementowych poddanych oddziaływaniu szoku termicznego. Jak omówiono we wcześniejszym rozdziale, oddziaływanie wysokiej temperatury na materiały cementowe wiąże się z powstaniem rys na powierzchni i w objętości tych materiałów. Dotychczas badane były parametry odporności na pękanie w warunkach pożarowych, ale przy wstępnie zdefiniowanej kinetyce nagrzewu próbki. Natomiast brakuje prac, w której badacze podejmują próbę ilościowego opisu powstałych spękań, w odniesieniu do parametrów mechanicznych i fizycznych materiału.

Jako, że zastosowanie nanorurek węglowych do kompozytów cementowych jest relatywnie nowym podejściem, obecnie nieznane jest zachowanie się zaczynów, zapraw i betonów modyfikowanych CNT w warunkach podwyższonych temperatur. Dodatkowo autor pracy podejmuje w swoich badaniach próbę zastosowania nanorurek węglowych w formie dyspersji w obecności SDS jako środka powierzchniowo czynnego, co w porównaniu do dotychczas przeprowadzonych badań jest rozwiązaniem praktycznie niespotykanym.

3.3. Samoorganizacja struktury kompozytów cementowych

Za [10, 42, 84, 163] uznaje się jako kompozyt materiał złożony z co najmniej dwóch komponentów lub faz, który ma lepsze i dodatkowe właściwości w odniesieniu do składników wejściowych traktowanych osobno lub wynikających z prostego sumowania ich właściwości. Komponenty oddziałują między sobą za pośrednictwem powierzchni rozdziału, a kompozyt jest materiałem zewnętrze monolitycznym jednak z widocznymi granicami między komponentami.

O ile nie ma wątpliwości, że beton i zaprawa są kompozytami, ponieważ wyraźnie występuje faza stała (kruszywo), spoiwo (matryca cementowa) i granica między komponentami (strefa przejściowa zaczyn-kruszywo), o tyle w przypadku zaczynu cementowego analizowanego jako mieszanina cementu z wodą zastosowanie definicji kompozytu nie jest już oczywiste. Jednak za [13, 86] można

w przenośni analizować wewnętrzną strukturę dojrzałego zaczynu cementowego jako „mikrobeton” (czyli również jako mikrokompozyt), który jest złożony z:

- reliktów ziaren cementowych – jako kruszywo,
- żelowo-krystalicznej postaci zhydratyzowanego cementu – jako spoiwo,
- wolnej wody pozostałej po reakcji hydratacji,
- kontrakcyjnych, żelowych i kapilarnych pustek powietrza o różnym stopniu zawilgocenia.

Inżynieria materiałowa pozwala na ustalenie związków przyczynowych pomiędzy składem materiału, technologią jego wytwarzania, pielęgnacji i obróbki, a jego właściwościami użytkowymi, np.: odpornością na korozję, skurczem, wytrzymałością mechaniczną itp. Współistnienie różnych ziaren wyjściowych komponentów, różniących się między sobą stopniem heterogeniczności, wymiarami, składem chemicznym - w objętości jednego materiału, powoduje różnorodność mechanizmów ich współdziałania z powstaniem indywidualnych struktur na różnych poziomach strukturalnych niejednorodności. Opisany proces - samorzutne powstawanie ustabilizowanych struktur bez udziału wpływów zewnętrznych nazywany jest samoorganizacją [42].

Właściwości zaczynu cementowego ciągle są powszechnie badane i analizowane z powodu, że o właściwościach betonu w głównej mierze decydują właściwości matrycy cementowej. W okresie początkowym zaczyn cementowy jest gęstą zawiesiną ziaren cementu w wodzie, której struktura w głównej mierze zależy od stosunku w/c , od stopnia rozdrobnienia (uziarnienia) cementu i od sił działających między ziarnami a cząsteczkami wody [7, 53, 118, 180]. Ten ostatni parametr między innymi zależy od ładunku powierzchniowego ziaren, stężenia jonów w roztworze i zjawiska adsorpcji. Wszystkie cząstki zanurzone w wodzie posiadają ładunek powierzchniowy, który powstaje na skutek jonizacji grup powierzchniowych, hydratacji, dysocjacji i wymiany jonów między fazami [49]. Ziarna cementu są poliminerálne (na ich powierzchni mogą występować różne fazy klinkierowe), a więc na ich powierzchni mogą występować różnoimienne ładunki. Tym samym ziarna cementu w zawiesinach będą ulegały flokulacji tworząc strukturalne agregaty, które w stanie statycznym wykazują tendencję do łączenia się w jedną ciągłą strukturę [60]. Ziarna cementu nie są równomiernie rozłożone w objętości, a powstałe agregaty cechują się większym od przeciętnego stężeniem fazy stałej. W obrębie agregatów ziarna cementu wykazują tendencję do zbliżania się na mniejsze odległości, dążąc do minimalnej energii konfiguracyjnej [145].

Costa i Massazza w swojej pracy [23] wyodrębnili cztery podstawowe rodzaje oddziaływań pomiędzy fazą stałą a ciekłą, w zależności od wielkości cząstek (po myślniku podano orientacyjny wymiar ziaren):

- przyciągające siły kapilarne – od 1 do 0,1 mm,
- przyciągające siły van der Waalsa – od 0,1 do 10^{-4} mm,
- odpychające siły Coulomba – od 10^{-2} do 10^{-6} mm,
- odpychające ciśnienie rozpychające – od 10^{-2} do 10^{-6} mm.

W zaczynie cementowym, gdzie udział fazy stałej jest znaczny największą rolę odgrywają siły kapilarne, van der Waalsa i oddziaływania elektrostatyczne. Z tym, że te pierwsze dominują z powodu ich występowania w zakresie rozmiaru równym rozmiarowi ziaren cementu. Z oddziaływaniem elektrostatycznym kojarzone jest powstawanie podwójnej warstwy elektrycznej wokół cząstki w roztworze, co zostało szerzej omówione w pracach [19, 44, 48, 49, 106, 122].

Mikrostruktura kompozytów cementowych może być opisana jako system dyspersyjny. W odniesieniu do zaczynu cementowego fazą dyspersyjną (rozproszoną) są cząstki spoiwa rozłożone w środowisku wodnym (faza dyspergująca). Systemy dyspersyjne spoiw charakteryzują się heterogenicznością i dyspersyjnością. Ten pierwszy parametr wskazuje na obecność międzyfazowej powierzchni między fazą stałą, a środowiskiem dyspersyjnym. Ilościowy opis międzyfazowej granicy rozdziału jest możliwy dzięki dyspersyjności. W każdym przypadku kiedy występuje międzyfazowa powierzchnia powstaje i występuje również napięcie powierzchniowe, które jest spowodowane nieskompensowanym polem sił międzymolekularnych na granicy rozdziału [41, 42, 175].

Występującą granicę rozdziału między fazami można rozpatrywać jako warstwę graniczną o skończonej, określonej grubości [49]. Przeważnie faza dyspersyjna cechuje się nietrwałością termodynamiczną, ale w pewnym okresie czasu może być metastabilna (m.in. takie właściwości wykazuje cement zawieszony w wodzie). Tym samym w pewnym początkowym okresie faza stała nie ulega transformacjom, głównie dzięki występującej wokół cząstki warstwie ochronnej, którą można opisać w sposób molekularny i termodynamiczny [35, 81, 164].

Do opisu molekularnego stosuje się występujące oddziaływania pomiędzy układami cząstka-cząstka i cząstka-atom. Są to wymienione wyżej siły van der Waalsa i siły Coulomba, a także wiązania wodorowe. Natomiast na te pierwsze składają się siły Keesoma (orientacji), Debye'a (indukcji) i Londona (dyspersji) [35, 49].

Przy opisie termodynamicznym granicy rozdziału stosuje się pojęcie entalpii tworzenia powierzchni [81]:

$$\Delta H^A = \Delta A \left[\sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A \right] \quad (3.1)$$

gdzie:

- ΔH^A – entalpia tworzenia powierzchni,
- σ – napięcie powierzchniowe [N/m],
- A – powierzchnia międzyfazowa [m²],
- T – temperatura [K].

W równaniu (3.1) występuje jeden z potencjałów termodynamicznych – energia swobodna Gibbsa, która oznacza przyrost entalpii swobodnej [81]:

$$\Delta G^A = \sigma \Delta A \quad (3.2)$$

gdzie:

ΔG^A – przyrost entalpii swobodnej.

Podstawą opisu procesu agregacji cząstek w systemach dyspersyjnych jest wykorzystanie elementów teorii DLVO (od nazwisk Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek) [4, 6, 49, 106]. Teoria określa całkowitą energię potencjalną oddziaływania między dwiema cząsteczkami o kulistym kształcie w zależności od ich wzajemnej odległości, co zostało pokazane na Rys. 3.4. Oddziaływanie pomiędzy tymi cząstkami jest pewną wypadkową sił przyciągania van der Waalsa i sił odpychających (siły elektryczne warstwy podwójnej, solwatacja oraz efekty steryczne). Cząstki będące we wzajemnej relacji ulegają agregacji, kiedy zbliżają się do siebie na odległość równą pierwszemu lub drugiemu minimum energetycznemu. Zbliżenie się cząstek na odległość pierwszego minimum prowadzi do powstania trwałych agregatów, ale w praktyce dotyczy to głównie cząstek o rozmiarach mniejszych od 1µm. W strefie drugiego minimum powstają słabsze agregaty, a charakter ich połączenia jest odwracalny.

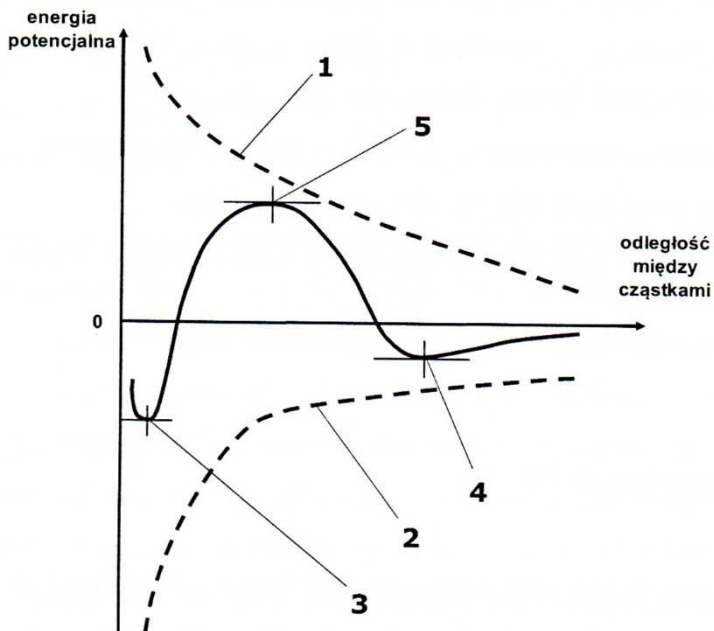
Badania przeprowadzone przez Fica, Vyrovoy'a i Dorofeev'a [42] wskazują, że mikrostrukturę betonu, zaprawy i zaczynu cementowego można scharakteryzować jako wysoko skoncentrowany system dyspersyjny. Równowaga termodynamiczna takich systemów jest osiągnięta w wyniku zmniejszania międzyfazowych granic rozdziału, co jest skutkiem spontanicznego łączenia się poszczególnych cząstek w agregaty. W momencie obecności wody wokół cząstek fazy stałej, pomiędzy nimi pojawiają się siły kapilarne. Następnie na cząsteczkach tworzą się „błonki” z otaczającego płynu, które można scharakteryzować parametrem zwilżenia powierzchni (l), krzywizną powierzchni (r) oraz napięciem powierzchniowym (σ) na granicy rozdziału faz. W efekcie zmian ciśnienia środowiska i płynu (ΔP) (ciśnienie Laplace'a), pojawienia się siły kapilarnej (F_K) można ją ilościowo obliczyć ze wzoru [41, 42, 175]:

$$F_K = \Delta P S_o \sigma l \quad (3.3)$$

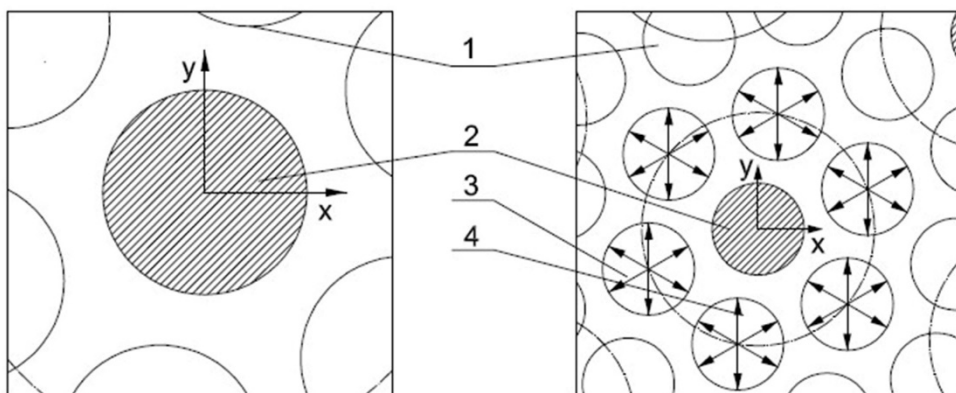
gdzie:

S_o – powierzchnia zwilżenia.

Obecne w układach dyspersyjnych woda – ziarna cementu siły kapilarne są jedną z przyczyn łączenia cząstek proszku, które zmieniają ich właściwości strukturalne i mechaniczne. W systemach dyspersyjnych z udziałem materiałów, które mają zdolności wiązania w ciało stałe, siły kapilarne powstałe na skutek zjawisk fizycznych (głównie gradientu ciśnienia) w znacznym stopniu kształtują właściwości fizyczne i mechaniczne kompozytu [42, 188].



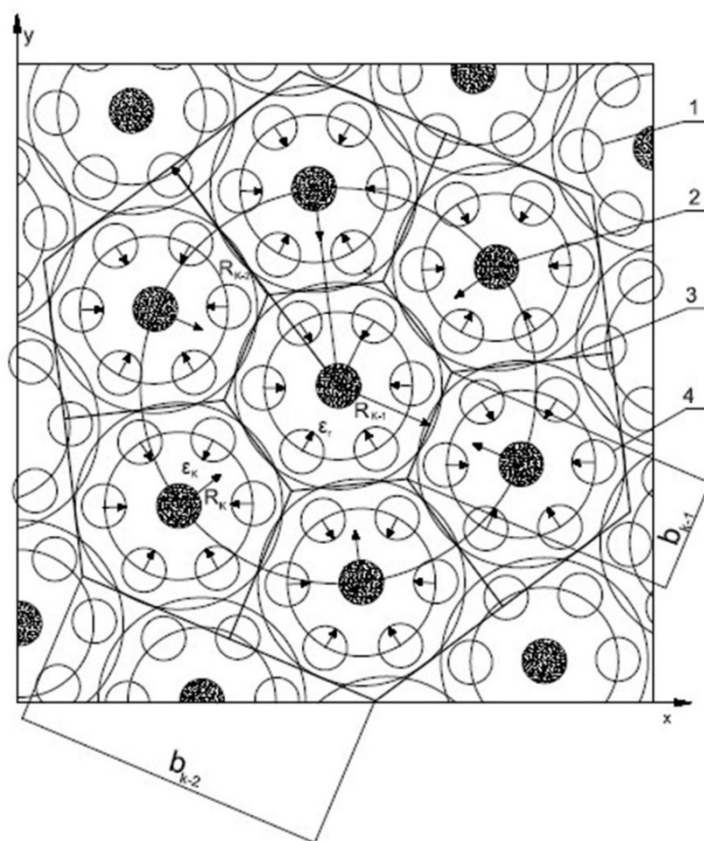
Rys. 3.4. Energia potencjalna oddziaływania między dwiema cząstkami kulistymi w zależności od ich wzajemnej odległości, wg teorii DLVO [49]; 1 – odpychanie elektryczne i steryczne; 2 – przyciąganie van der Waalsa; 3 – pierwsze minimum; 4 – drugie minimum; 5 – bariera potencjału



Rys. 3.5. Dwuwymiarowy model systemu dyspersyjnego z jedną (po lewej) i wieloma cząsteczkami tworzącymi strukturę (po prawej) [42]; 1 – cząsteczki okalające; 2 – cząsteczki, które tworzą strukturę; 3 – siły oddziaływania międzycząsteczkowego okalających centrum; 4 – siły oddziaływania pomiędzy cząsteczkami tworzącymi strukturę i okalających

Przy dotychczasowych opisach mechanizmów oddziaływania międzycząsteczkowego i mikrostruktury kompozytów cementowych stosowano pewne ograniczenia [42]:

- średnica cząstek fazy stałej jest taka, że nie pozwala im uczestniczyć w ruchu Browne'a (ruch Browne'a obserwuje się dla cząstek o średnicy mniejszej od $1\mu\text{m}$ [49]),
- maksymalna średnica cząstek jest ograniczona warunkiem, że siła połączenia między cząsteczkami (F_C) jest większa od siły ciężkości ($F_C > mg$); tym samym został wyeliminowany wpływ grawitacji na warunki tworzenia się strukturalnych agregatów.



Rys. 3.6. Mechanizm tworzenia się klastrow na różnych poziomach niejednorodności strukturalnej [42]; 1- zwykle cząsteczki obwodowe; 2 – cząsteczki strukturotwórcze; 3 – granica rozdziału między klastrami K-1; 4 – granice rozdziału między klastrami K-2; R_{K-1}, R_{K-2} – promienie klastrow; b_{K-1}, b_{K-2} – długości granic rozdziału między dwoma sąsiednimi klastrami odpowiednio K-1 i K-2; ϵ_r – przemieszczenie cząstek wewnątrz klastra K-1; ϵ_k – przemieszczenie klastra K-1 wewnątrz klastra K-2

Powyższe ograniczenia pozwalają rozpatrywać cząstki jako ciało materialne, do którego przyłożone są siły oddziaływania międzycząsteczkowego. Z pozycji mechaniki klasycznej siły te są wektorami z określonym kierunkiem, zwrotem i wielkością oddziaływania. Tym samym możliwe jest wyznaczenie siły wypadkowej i kierunku możliwego przemieszczenia się cząstki. Na podstawie powyższych rozważań można wprowadzić dwuwymiarowy model systemu dyspersyjnego opisujący proces łączenia się cząstek w agregaty w ujęciu mechaniki klasycznej, co zostało pokazane na Rys. 3.5.

W wodnym środowisku dyspersyjnym siły kapilarne powodują wzajemne przyciąganie się cząsteczek cementu, które mają tendencję do tworzenia agregatów wiążących, które składają się z n -cząsteczek. W zależności od wielkości ziaren tworzą się agregaty wiążące o różnej wielkości, które w mikroskali można określić jako klastry [42, 61, 163, 148, 188]. Przez klastr należy rozumieć związek cząsteczek, które tworzą wspólną sieć powiązań. Indywidualne właściwości każdej cząsteczki są transformowane w integralne właściwości związku. Klastry charakteryzują się kształtem, wymiarami, gęstością, ilością niezbędnych cząstek indywidualnych, energią powierzchniową, itp.

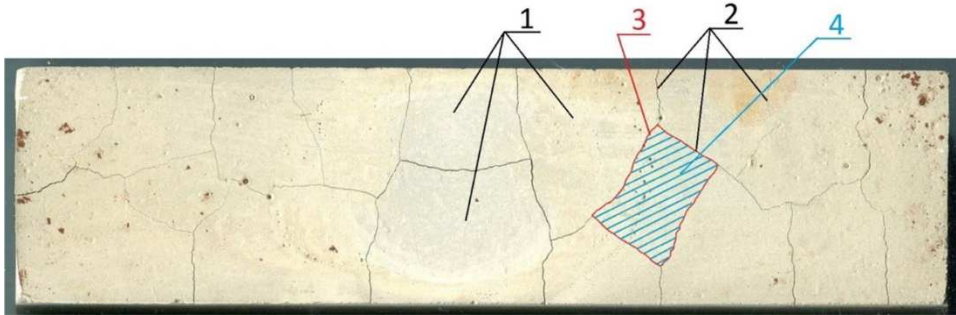
Klastry występują na wszystkich poziomach strukturalnej niejednorodności materiału. W centrum klastra znajduje się cząstka strukturotwórcza, w kierunku której przemieszczają się cząsteczki okalające. Agregat powstały z tych cząstek można rozpatrywać jako klastr K-1, klastr niższego rzędu (poziomu). Klastry K-1 podlegają tym samym oddziaływaniom co cząstki je tworzące, w związku z tym tworzy się nowy pod względem jakości i niejednorodności strukturalnej – klastr K-2 kolejnego poziomu (Rys. 3.6).

Struktura materiału podlega dalszej organizacji na kolejnych, wyższych poziomach skali. Klastry K-2 oddziałują wzajemnie na siebie, tworząc strukturalną niejednorodność – klastr K-3. Miedzy nimi tworzą się własne międzyklastrowe powierzchnie rozdziału i występują własne oddziaływania międzyklastrowe z tworzeniem nowych, pod względem jakości, rozmiarów i właściwości, strukturalnych klastrów od K-4 do K-N. Przykładem klastra K-N w makroskali jest obszar na powierzchni próbki zaczynu cementowego ograniczony rysami, bądź rysami i krawędzią próbki, co zostało pokazane na Rys. 3.7.

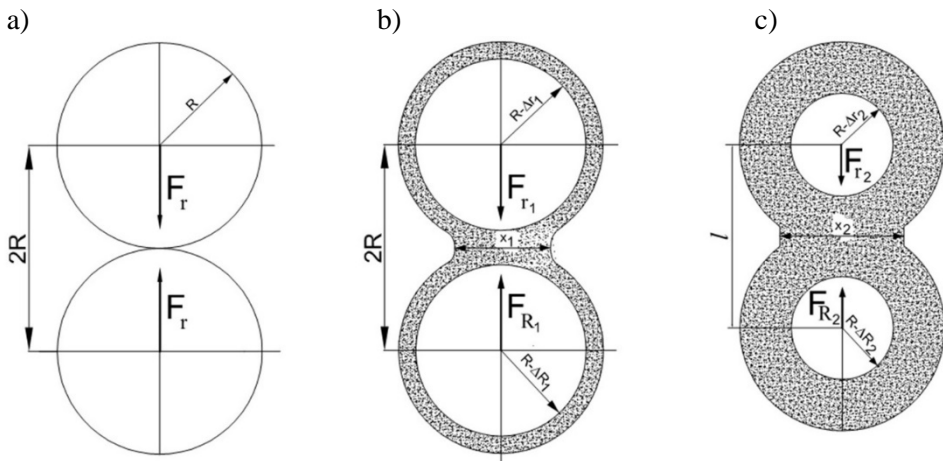
Wydzielenie i analiza procesów fizyko-mechanicznych związanych z tworzeniem się systemów dyspersyjnych w odniesieniu do struktury kompozytów cementowych jest niezbędne i uzasadnione. Natomiast należy również pamiętać o zachodzących zmianach fizyko-chemicznych, czyli o hydratacji ziaren cementu i tworzeniu się mineralnej struktury materiału, która również ma wpływ na wyjściowe parametry projektowanego materiału [42, 106, 163].

Tworzenie się połączeń kontaktowych pomiędzy poszczególnymi cząstkami składającymi się na agregat wiążący, w przypadku systemów, których cząstki wstępują w reakcję hydratacji, zachodzi na zasadzie dyfuzji objętościowej [42, 163, 188]. Naokoło ziaren cementu tworzy się błona solwatów co skutkuje powiększaniem ich objętości [106]. Początkowy kontakt pomiędzy cząsteczkami

w punkcie przekształca się w kontakt płaszczyznowy z powodu tworzenia się błon solwatowych. Następstwem zjawiska dyfuzji objętościowej jest wzrost siły docisku cząstek tworzących agregat wiązący i jednocześnie ich zbliżanie się do siebie, co schematycznie zostało pokazane na Rys. 3.8.



Rys. 3.7. Spękana powierzchnia próbki zaczynu cementowego [41]; 1- powstałe klastry K-N; 2 – rysy tworzące międzyklastrową powierzchnię rozdziału; 3 – obwód klastra K-N; 4 – pole powierzchni klastra K-N



Rys. 3.8. Fizyko-mechaniczne procesy tworzenia się połączeń kontaktowych pomiędzy cząstkami wstępującymi w proces hydratacji [42]: a) kształtowanie się sfery kontaktowej; b,c) fizyko-chemiczny proces "sklejania" – kształtowania połączeń; R – promień cząsteczek w połączeniu kontaktowym; F_R , F_{Ri} – siły połączenia pomiędzy cząsteczkami; Δr_i – zmniejszenie promienia strefy niezhydratyzowanej; ΔR_i – zwiększenie promienia w strefie kontaktowej; r , r_i – promienie połączeń kontaktowych; x_1 , x_2 – promienie w płaszczyznach kontaktowych; l - odległość środków ciężkości między cząsteczkami

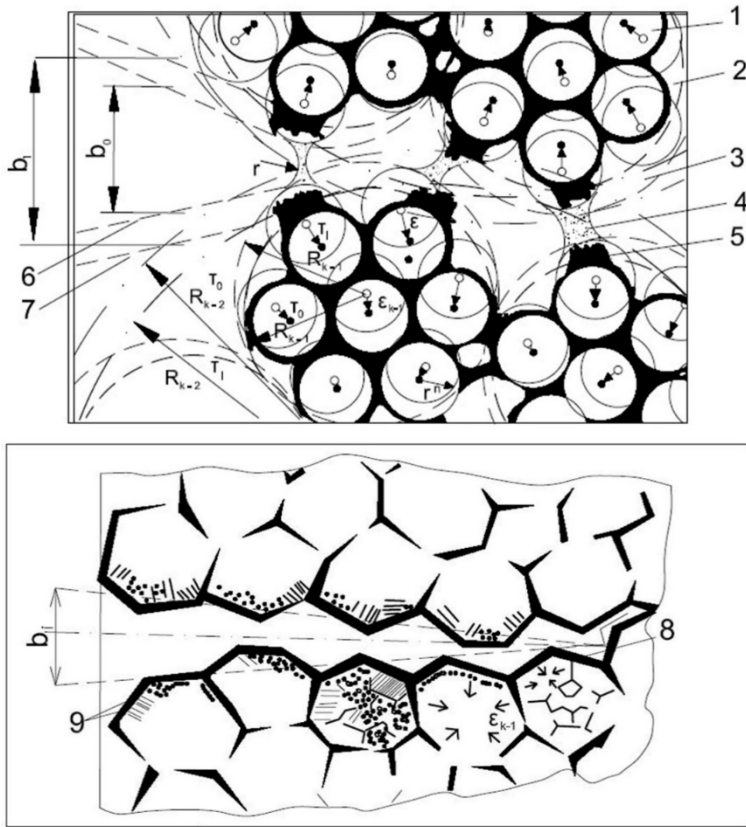
Powstające produkty hydratacji zwiększają siłę połączenia między cząsteczkami, jak i powiększają płaszczyznę kontaktu międzycząsteczkowego. Powstałe w ten sposób połączenie kontaktowe łączy ze sobą cząstki, przy czym zachodzi transformacja indywidualnych właściwości cząstek we właściwości nowo powstającego agregatu.

Międzyklastrowe powierzchnie rozdziału można traktować jako rysy zarodkowe (technologiczne), które rozwijają się i są obecne w strukturze stwardniałego kompozytu cementowego. Za [42] uznaje się za rysy technologiczne takie rysy, które powstały w trakcie procesu poprzedzającego technologiczną obróbkę materiału i są obecne w jego strukturze do czasu przyłożenia obciążeń eksploatacyjnych. Z rys technologicznych rozwijają się później rysy wynikające z eksploatacji materiału, tj. od obciążeń, skurczu, itp. Warunki powstawania rys opisane są wielkościami w mechanice, a przedmiotowo związane są z mechaniką pęknięcia [9, 124, 146, 149].

Rysy obecne są na prawie wszystkich poziomach niejednorodności strukturalnej kompozytowych materiałów budowlanych i są obecne w strukturze materiałów jeszcze przed przyłożeniem do nich obciążeń eksploatacyjnych [42, 170]. Rysy nie powstają nagle, dlatego zakłada się ich ewolucję od momentu powstania poprzez ich propagację. Najczęstszymi przyczynami powstawania rys w kompozytowych materiałach budowlanych są ich odkształcenia objętościowe jako całości, jaki i indywidualne odkształcenia poszczególnych komponentów składających się na materiał wyjściowy. Odkształcenia objętościowe mogą powstać na skutek np.: gradientu wilgotności i temperatury, ciśnienia osmotycznego, korozji, warunków środowiska eksploatacji itp.

W przypadku rozważania struktury kompozytów cementowych jako samoorganizującego się systemu dyspersyjnego, przy powstawaniu i propagacji rys należy również brać pod uwagę odkształcenia klastrów na wszystkich poziomach niejednorodności strukturalnej [42, 188]. Powstanie krytycznej wartości odkształcenia pomiędzy klastrami powoduje zerwanie połączeń kontaktowych między nimi, co zostało pokazane na Rys. 3.9. Rozerwanie połączeń powoduje wzrost długości rysy zarodkowej i jej dalszą transformację i propagację. Taka rysa charakteryzuje się łamaną powierzchnią na swoich brzegach, na których występuje różny skład mineralogiczny.

Charakter rozmieszczenia międzyklastrowych powierzchni rozdziału oraz ich parametry takie jak: długość, forma, rzeźba zależą od ilościowego i jakościowego składu cząstek fazy dyspersyjnej, od sił oddziaływania międzycząsteczkowego między nimi, w tym od sił adhezji i kohezji. Dokładne ustalenie miejsc, w których rysy będą powstawać i propagować w mikro- i makrostrukturze materiału jest związane z ukształtowaniem międzyklastrowych powierzchni rozdziału na różnych poziomach niejednorodności strukturalnej [42, 163, 188].



Rys. 3.9. Schemat kształtowania się rysy zarodkowej na poziomie klastra K-1 (górny rysunek) i na wyższym poziomie niejednorodności strukturalnej (dolny rysunek) [188]; 1 – strukturalny element spoiwa składający się z ziaren spoiwa; 2 – klastr K-1 po odkształceniu i ukształtowaniu klastra K-2; 3 – podstawowy klastr K-1; 4 – międzycząsteczkowe przesmyki kontaktowe; 5 – miejsca rozerwania połączenia kontaktowego; 6, 7 – miejsca zmian położenia brzegów rysy zarodkowej; 8 – powiększenie brzegów rysy; 9 – miejsca o różnym składzie mineralogicznym; b_0, b_1, b_i – szerokość rozwarcia brzegów rysy zarodkowej; ϵ – kierunek i wielkość odniesienia przemieszczenia cząsteczki w klastrze K-1 przy zmianie na klastr K-2; ϵ_{K-1} – kierunek i wielkość przemieszczenia klastra K-1 i ukształtowania klastra K-2; R_{K-1}, R_{K-2} – promienie klastrów odpowiednio K-1 i K-2; r – promień wierzchołka rysy zarodkowej

Podsumowanie

Przedstawione powyżej rozważania opisują zjawiska i oddziaływania jakie występują pomiędzy fazą dyspersyjną, a fazą dyspergującą w systemach dyspersyjnych. W literaturze opisane są procesy samoorganizacji kompozytowych materiałów budowlanych, modele systemów dyspersyjnych z cząsteczkami strukturotwórczymi oraz mechanizm tworzenia się klastrów oraz rys zarodkowych.

W tym procesie brane są również pod uwagę zmiany fizyko-chemiczne zachodzące podczas hydratacji cementu, które wpływają na parametry końcowe materiału. Brakuje natomiast w literaturze prac dotyczących oceny na drodze badawczej w jaki sposób rodzaj cementu, czy rodzaj zastosowanego dodatku lub domieszki wpływa na charakterystyki geometryczne struktur klastrowych.

3.4. Stereologia i analiza obrazu

3.4.1. Informacje podstawowe

Jakościowe oraz ilościowe zależności pomiędzy strukturą i właściwościami materiałów, jak i ich modyfikacje warunkują racjonalne i uzasadnione wykorzystanie materiałów. Obecne możliwości i uwarunkowania techniczne pozwalają na skuteczną kontrolę procesów technologicznych podczas wytwarzania materiałów, co gwarantuje uzyskanie produktów o oczekiwanych właściwościach (strukturze). Sytuacja ta pozwala na projektowanie zupełnie nowych materiałów spełniających obecne potrzeby i zaspokajających coraz większe wymagania. W momencie gdy wyniki badań strukturalnych można ściśle przedstawić za pomocą liczb i jednostek miary, następuje skuteczne ich wykorzystanie, a rezultaty tego opisu mogą być wykorzystane do określania zależności pomiędzy strukturą materiału, a parametrami procesu technologicznego [154, 178].

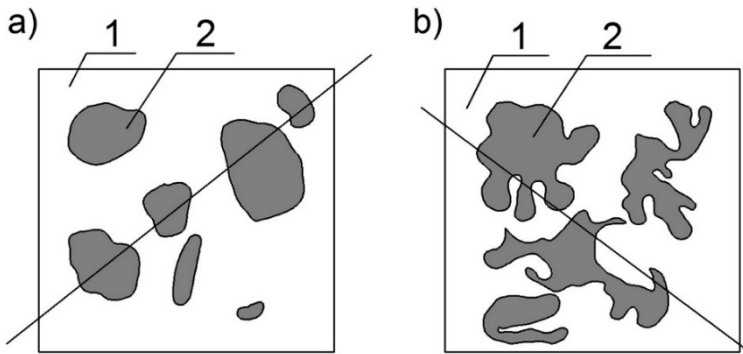
Na przestrzeni ostatnich dwudziestu lat zaobserwowano silny rozwój badań analizujących strukturę. Do lat 90-tych ubiegłego wieku powszechnie stosowano metody opisowe, które nie są miarodajne ze względu na subiektywny charakter pomiarów [64, 128]. Polegają one na wyodrębnieniu określonego zjawiska lub parametru z dotychczas znanej całości, jego opisaniu, porównania z podobnymi zjawiskami lub parametrami, i wyróżnieniu czynników wspólnych i różnicujących. W związku z tym dokładność i złożoność oceny warunkowana jest czynnikiem ludzkim. Wraz z rozwojem technik komputerowych nastąpiło przejście do obiektywnych metod w pełni ilościowych [128]. Polegają one na określeniu parametrów liczbowych (w odpowiednich jednostkach), charakteryzujących badane zjawisko lub obiekt badań.

Do w pełni ilościowych metod oceny struktury materiałów należy zaliczyć metody stereometryczne, odnoszące się do badań w przestrzeni [146, 154]. Dawniej (pod koniec XX wieku) metody te cechowała duża pracochłonność pomiarów. Wraz z rozwojem stereologicznych komputerowych analizatorów obrazu trudności te zaczęły być stopniowo pokonywane, a obecnie problem został wyeliminowany poprzez zastosowanie odpowiedniego oprogramowania komputerowego.

W przypadku obszaru badawczego związanego z budownictwem pierwsze próby oceny ilościowej struktury dotyczyły metali [21, 146, 154]. Metody te rozwijały się jednocześnie z rozwojem mikroskopowej analizy metalograficznej. Były to metody porównawcze, w których analizowaną strukturę porównywano ze

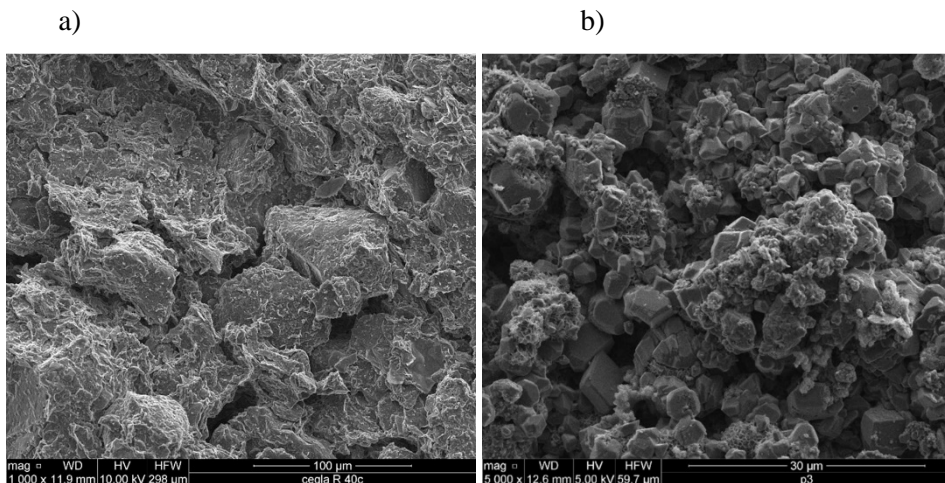
skalą wcześniej zdefiniowanych wzorców. Badania te mimo iż są proste do przeprowadzenia mają szereg wad, głównie wynikających z samego procesu konstruowania wzorców oraz z samej zasady oceny polegającej na porównaniu. Dokładność takiej oceny zależała więc od badacza i jego zdolności do obiektywnego osądu. Mimo wszystko wynik badań były subiektywne i mógł się zmieniać wraz z osobą dokonującą porównania. Skalę wzorców w przypadku stali stanowiła seria fotografii mikroskopowych, ułożonych i ponumerowanych w porządku stopniowego wzrostu zawartości rozpatrywanego składnika strukturalnego (np. wydzieleń węglowych czy niemetalicznych w stalach). Analizowanie przestrzennych struktur na podstawie płaskiego obrazu obserwowanego pod mikroskopem jest zasadniczą wadą oceny struktury skalami wzorców [21, 182, 184, 192]. Metody te jednak odchodzą już do przeszłości na rzecz nowoczesnych i ciągle rozwijających się technik komputerowych.

Ilościowy opis trójwymiarowej budowy materiałów konstrukcyjnych jest kłopotliwy ze względu na ich nieprzezroczystość. Jedynym obecnie rozwiązaniem jest prowadzenie badań na płaskich przekrojach, na których widoczne są dwuwymiarowe przekroje trójwymiarowych brył. Nauka, która zajmuje się ilościowym opisem trójwymiarowych zbiorów brył za pomocą pomiarów lub zliczeń wykonanych na dwuwymiarowych przekrojach tych zbiorów, nazywana jest stereologią lub stereometryczną mikroskopią ilościową [18, 21, 146, 152, 154].



Rys. 3.10. Kompozycja strukturalna materiałów wraz z klasyfikacją figur płaskich: a) wypukłe; b) niewypukłe; 1 – osnowa; 2 – ziarna [opracowanie własne]

Struktura budowlanych materiałów konstrukcyjnych składa się z ziaren i otaczającej je osnowy [146, 154], co zostało pokazane na Rys. 3.10. Ze względu na przeważnie złożoną geometrię ziaren można je podzielić na bryły geometrycznie wypukłe (takie, w których wszystkie odcinki łączące dwa dowolne punkty bryły leżą w całości wewnątrz jej objętości) i na bryły geometrycznie niewypukłe, niepełniające w/w warunku.



Rys. 3.11. Zdjęcia SEM mikrostruktury materiałów budowlanych: a) powierzchniowo hydrofobizowana cegła ceramiczna (powiększenie 1000x) [38]; b) kompozyt wiążący na bazie cementu i wapna (powiększenie 5000x) [40]

Przykładem struktury płaszczyznowej (w przestrzeni $R^{(2)}$) może być mikrostruktura powierzchniowo hydrofobizowanej cegły ceramicznej (Rys. 3.11a) lub kompozytu na bazie spienionej zaprawy cementowo-wapiennej (Rys. 3.11b), gdzie widoczne są odpowiednio elementy mikrostruktury czynnika hydrofobizującego oraz zaczynu cementowego z dodatkiem wapna.

3.4.2. Parametry stereologiczne struktury

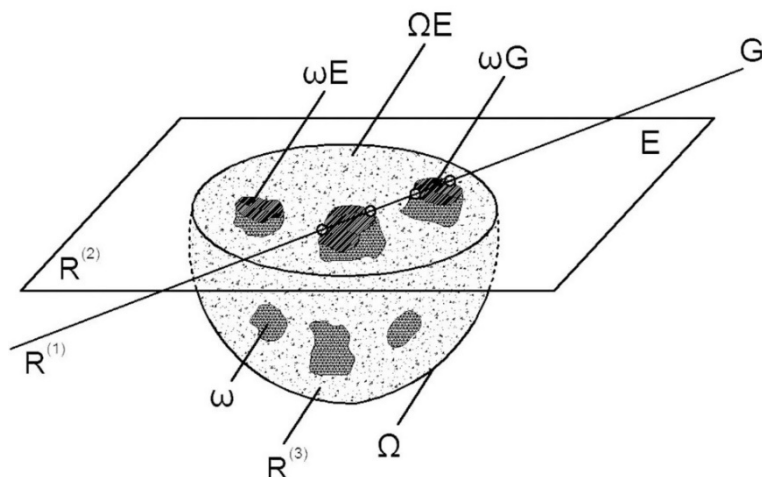
Parametry struktury takie jak: rozmiar i kształt ziaren czy pustek powietrznych, ich liczba i zawartość w kompozycie oraz stopień rozdrobnienia struktury (stopień dyspersji) mogą być nazywane parametrami stereologicznymi. Opisują one przestrzenną budowę zbiorów brył, których estymatory są proste do wyznaczenia na płaskich przekrojach lub rzutach budowy materiałów, przy czym estymacja ta może zakładać jedynie ich wypukłość, a nie wymaga założeń związanych z kształtem brył.

Parametry stereologiczne mogą być określone poprzez pomiar lub zliczanie. Te określone przez pomiar mają charakter metryczny (np.: wielkość porów, średnica ziaren, długość pęknięć), natomiast parametry określone przez zliczanie (np.: liczba porów lub ziaren na jednostce powierzchni) mają charakter topologiczny [146, 152]. Zadaniem stereologii jest zbadanie związków parametrów o charakterze topologicznym uzyskanych z analizy przestrzeni n -wymiarowej ($R^{(n)}$, dla $n=0,1,2$) z parametrami metrycznymi w przestrzeni $n+1$ lub $n+2$ –wymiarowej.

Atrybuty przestrzennej struktury materiałów można określić na dwa sposoby [63, 154, 174, 182]:

- poprzez stworzenie modelu, kopi struktury materiału z określeniem ilościowym właściwości tego modelu. Model taki można wykonać na drodze analizy i interpretacji serii równoległych, następujących po sobie płaskich przekrojów prowadzonych przez rzeczywistą strukturę. Aby model wiarygodnie odzwierciedlał rzeczywistą strukturę przekroje te muszą być położone blisko siebie. Wadą tego rozwiązania jest bardzo duża złożoność i czasochłonność wykonania modelu, ale uzyskana dokładność wykonania modelu pozwala na przeprowadzenie bardziej precyzyjnych pomiarów.
- poprzez analizę (polegającą na zliczaniu i mierzeniu) płaskich przekrojów badanej struktury, pobranych jednak w sposób losowy. Następnie można dokonać estymacji przestrzennych parametrów struktury na podstawie wykonanej wcześniej analizy. Model ten jest tworzony z zachowaniem zasad statystycznego rozkładu i wymaga na realizację dużo mniej czasu niż model opisany wyżej. Ciągły rozwój i duże możliwości technik komputerowych służących analizie obrazu pozwalają na wykonanie modelu o stosunkowo dobrym odzwierciedleniu z ciałem rzeczywistym.

Aby określić przestrzenne wskaźniki struktury na podstawie analizy jej płaskich przekrojów należy skorzystać z istniejących zależności stereologicznych [146, 152, 154, 182, 194]. Rozważając wypukłą cząstkę Ω , przedstawioną na Rys. 3.12, o regularnej powierzchni, przeciętej płaszczyzną testową E oraz prostą testową G zawierającą się w płaszczyźnie testowej można zdefiniować parametry stereologiczne struktury.



Rys. 3.12. Wypukła cząstka Ω ze schematem badawczym tworzonym przez płaszczyznę testową E i prostą testową G [opracowanie własne]

Na dowolnym płaskim przekroju poprowadzonym przez badaną strukturę można określić [152, 154]:

- pole powierzchni przekrojów cząstek – A ,
- długość linii tworzącej obwód przekroju cząstki (fazy składające się na strukturę, np.: linie tworzące granicę występujących ziaren) – L ,
- cięciwy ziaren otrzymane na drodze ich przecięcia przez proste testowe (sieczne zawierające się w płaszczyźnie testowej) – I ,
- całkowitą krzywiznę linii obwodów – K .

Natomiast samą analizę strukturalną na płaszczyźnie można przeprowadzić w trzech przestrzeniach [152, 154]:

- $R^{(2)}$ – dwuwymiarowej (płaszczyzna), gdzie analizie poddawane są płaskie przekroje trójwymiarowych brył,
- $R^{(1)}$ – jednowymiarowej (prosta rzeczywista), gdzie analizie poddawane są płaskie cięciwy przekrojów cząstek,
- $R^{(0)}$ – przestrzeń punktowa (punkt rzeczywisty), gdzie analizie poddawane są: punkty styku na granicach ziaren płaskich – punkty węzłowe; punkty przecięć granic ziaren płaskich z prostą testową G ; punkty testowe, które nanoszone na badaną strukturę mogą służyć w celach estymacji parametrów stereologicznych.

Jak wspomniano wcześniej metodą pomiarów lub zliczeń na płaskich przekrojach struktury można ustalić parametry geometryczne przestrzeni $R^{(2)}$, $R^{(1)}$, $R^{(0)}$. Parametrów przestrzeni $R^{(3)}$ (trójwymiarowej) nie można ustalić doświadczalnie ze względu na nieprzezroczystość materiału. Natomiast stereologia pozwala na ustalenie związków i zależności pomiędzy parametrami tej przestrzeni, a parametrami przestrzeni $R^{(2)}$, $R^{(1)}$, $R^{(0)}$.

Za [18, 153, 154, 193] uznaje się następujący podział parametrów stereologicznych:

- na lokalne (statystyczne), czyli takie, które podają uśrednioną charakterystykę jednego ziarna w rozpatrywanej przestrzeni, np.: średnia objętość ziarna \bar{V} , średni obwód przekroju cząstki \bar{L} , średnia cięciwa przekroju ziarna \bar{I} , średnia powierzchnia przekroju cząstki \bar{A} ,
- na integralne (globalne), czyli takie, które charakteryzują liczbowo zbiór cząstek danego rodzaju fazy w materiale, w odniesieniu do jednostki miary rozpatrywanej przestrzeni (np.: dla $R^{(3)}$ – cm^3 , $R^{(2)}$ – cm^2 , $R^{(1)}$ – cm), np.: objętość ziaren w jednostce objętości wieloskładnikowego kompozytu V_V , powierzchnia cząstek znajdujących się w jednostce objętości materiału S_V , długość obwodów ziaren na jednostce powierzchni przekroju kompozytu L_A , liczba cięciw przekroju ziarna na jednostkowej długości prostej testowej (cięciwy) N_L .

Przeanalizowanie zbioru ziaren pod kątem parametrów geometrycznych we wszystkich przestrzeniach pozwala na określenie jednolitego schematu definiowania tych parametrów. Dodatkowo możliwe jest wtedy wyrażenie parametrów

lokalnych za pomocą parametrów integralnych. Poniżej wypunktowano podstawowe parametry stereologiczne w różnych przestrzeniach, natomiast dokładne ich definicje są dobrze opisane w literaturze [146, 154].

Przestrzeń $R^{(3)}$ – parametry integralne

- V_V – objętość względna ziaren – stosunek objętości składnika α do objętości analizowanej przestrzeni Ω ,
- S_V – powierzchnia względna ziaren – stosunek całkowitej powierzchni ziaren znajdujących się w rozpatrywanej przestrzeni kompozytu do jego objętości,
- N_V – licznosc względna ziaren - stosunek liczby ziaren fazy α do objętości kompozytu, w której jest prowadzony pomiar,
- L_V – długość względna elementów liniowych w przestrzeni – stosunek sumy długości wszystkich elementów liniowych w kompozycie (np.: granice ziaren, mikrorysy, mikropęknięcia) do jego objętości.

Przestrzeń $R^{(3)}$ – parametry lokalne

Parametry lokalne to: \bar{V} – średnia objętość cząstki oraz \bar{S} – średnia powierzchnia ziarna. Otrzymuje się je przy pomocy parametrów integralnych dzieląc odpowiednio objętość względną ziaren V_V oraz powierzchnię względną ziaren S_V przez licznosc względną cząstek N_V .

Przestrzeń $R^{(2)}$ – parametry integralne

- A_A – powierzchnia względna przekrojów ziaren – stosunek sumy powierzchni przekrojów ziaren do powierzchni przekroju analizowanego obszaru kompozytu,
- L_A – długość względna obwodów przekrojów ziaren - długość linii ograniczającej ziarna na jednostkowej powierzchni przekroju kompozytu,
- N_A – licznosc względna przekrojów ziaren - liczba przekrojów cząstek na jednostkowej powierzchni przekroju kompozytu.

Przestrzeń $R^{(2)}$ – parametry lokalne

Parametry lokalne to: \bar{A} – średnia powierzchnia przekroju cząstki oraz \bar{L} – średnia długość linii obwodu ziarna. Otrzymuje się je, podobnie jak w przypadku przestrzeni $R^{(3)}$, przy pomocy parametrów integralnych dzieląc odpowiednio powierzchnię względną przekrojów ziaren A_A oraz długość względną obwodów przekrojów ziaren L_A przez licznosc względną przekrojów ziaren N_A .

Przestrzeń $R^{(1)}$ – parametry integralne

- L_L – długość względna cięciw ziaren - łączna długość cięciw analizowanych cząstek na jednostce długości siecznej,
- N_L – licznosc względna cięciw ziaren - ilość cząstek na jednostkowej długości siecznej,

- P_L – liczność względna punktów przecięć ziaren - liczba punktów przecięć siecznej z liniami stanowiącymi obwody płaskich ziaren, odniesiona do jednostkowej długości siecznej.

Przestrzeń $R^{(1)}$ – parametry lokalne

Parametr lokalny w przestrzeni $R^{(1)}$ to \bar{l} – średnia cięciwa ziaren. Otrzymuje się go dzieląc długość względną cięciw ziaren L_L przez licznosc względną cięciw ziaren N_L . Dodatkowo do parametrów lokalnych można zaliczyć: \bar{D} – średnią średnicę ziarna (określoną w przestrzeni $R^{(3)}$) oraz \bar{d} – średnią średnicę ziarna płaskiego (przeciętego płaszczyzną testową i określoną w przestrzeni $R^{(2)}$).

Przestrzeń $R^{(0)}$ – parametry integralne

- P_p – liczba względna punktów ziaren - udział punktów, które znalazły się wewnątrz linii tworzących płaski obwód ziarna na płaszczyźnie testowej, w stosunku do wszystkich punktów naniesionych na płaszczyznę przekroju.

3.4.3. Metody pomiarowe

Na podstawie wcześniejszych rozważań można wywnioskować, że stereologia pozwala na określenie parametrów, które można sklasyfikować w trzy zasadnicze grupy: opisujące zawartość poszczególnych faz (skład objętościowy) w wieloskładnikowym kompozycie, określające liczbę poszczególnych ziaren oraz określające wielkość poszczególnych cząstek składających się na analizowaną fazę w kompozycie.

Określanie składu objętościowego kompozytu

W literaturze zostało opracowanych kilka metod służących do określania składu objętościowego kompozytu, najlepiej udokumentowane są: metoda planimetryczna [18, 43, 154, 157, 186, 191], metoda liniowa [18, 26, 27, 154, 196] oraz metoda punktowa [18, 27, 54, 63, 154]. Wszystkie te metody mają wspólną podwalinę i wywodzą się z zasady porównywania ze sobą powierzchni płaskich, figur geometrycznych i objętości brył opracowanej przez włoskiego matematyka i astronoma Bonawenturę Cavalieriego [2, 18, 50, 55, 115, 154] – co jest podstawą stereologii jako nauki.

Zasada Cavalieriego [2, 18, 50, 55, 115, 154]:

Włoski matematyk i astronom Bonawentura Cavalieri (1598-1647) opracował metodę pomiaru i porównywania ze sobą powierzchni płaskich figur geometrycznych i objętości brył. Uważał, że płaskie figury geometryczne składają się z nieskończenie wielkiej liczby równoległych odcinków, a bryły zbudowane są z nieskończenie wielkiej liczby równoległych płaszczyzn. Na przykład, jeśli dwie bryły mają tę właściwość, że ich przekroje we wszystkich płaszczyznach równo-

ległych do jednej, z góry ustalonej płaszczyzny, mają te same pola (lub pola pozostają w określonym stosunku do siebie), to te bryły mają równe objętości (lub stosunek objętości jest równy stosunkowi pól).

W podobny sposób można przeprowadzić analizę porównawczą dla figur płaskich, tym razem zamieniając płaszczyzny na proste, a powierzchnie przekrojów na odcinki. Zabieg ten pozwala obniżyć stopień jednostki miary mierzonych wielkości w porównaniu z jednostką miary analizowanych obiektów, co oznacza, że pomiar powierzchni można zastąpić pomiarem długości odcinków, a pomiar objętości można zastąpić pomiarem powierzchni.

Aby tę teorię móc zastosować do ilościowej analizy mikroskopowej została ona poddana modyfikacji w 1929 r. przez Hacquerta, który uwzględnił możliwość wystąpienia kilku różnych faz w rozpatrywanej bryle. Udowodnił on, że część objętości kompozytu zajęta przez określoną fazę, część powierzchni kompozytu zajęta przez tą fazę oraz część długości jednostkowej odcinka przypadającego na płaskie przekroje ziaren badanej fazy można wyrazić jedną i tą samą liczbą:

$$V_V = A_A = L_L \quad (3.4)$$

W materiałach kompozytowych, które występują w rzeczywistości skład fazowy nie musi być jednakowy w całej objętości, a same próbki mają skończone wymiary. W związku z tym mierząc powierzchnię czy odcinki wystąpi zawsze pewna fluktuacja mierzonych wielkości i należy je traktować jako stałe ze statystycznego punktu widzenia.

Metoda planimetryczna [18, 43, 154, 157, 186, 191]:

Metoda ta została opracowana przez francuskiego geologa i mineraloga Achille Ernesta Delessa. Określenie objętości względnej fazy α rozmieszczonej losowo w osnowie kompozytu sprowadza się do dokładnego pomiaru powierzchni fazy na zglądzie (płaszczyźnie testowej) i odniesienia jej do całej powierzchni analizowanego przekroju. Pomiar powierzchni cząstek składających się na analizowaną fazę może być przeprowadzony przez:

- pomiar powierzchni cząstek za pomocą planimetru,
- określenie powierzchni ziaren przy użyciu drobnej kwadratowej siatki naciętej na okularze mikroskopu lub przezroczystej płytce – zliczając kwadraciki zajmowane przez powierzchnię fazy i odnosząc je do liczby kwadracików całej siatki,
- pomiar prowadzony różnymi metodami na fotografiach mikrostruktury – w przeszłości używano metody wagowej, która polegała na wycięciu ze zdjęć powierzchni analizowanego składnika i zważeniu tych wyciętych fragmentów, a następnie odniesienie tej wagi do ciężaru całego analizowanego obszaru (co stanowi udział powierzchniowy danego składnika kompozytu).
- automatyczny pomiar powierzchni cząstek przy użyciu specjalistycznych programów komputerowych służących do analizy obrazu.

Metody określane jako „ręczne” (pierwsze trzy z w/w) cechują się dużą pracochłonnością i są obecnie rzadko używane.

Wykorzystując zasadę Cavalieriego-Hacquerta opisaną wzorem (3.4), dla dowolnego rodzaju struktury, można określić objętość względną V_V estymatorem A_A , wykorzystując jedynie reprezentatywny przekrój losowy (płaszczyznę przekroju kompozytu).

Metoda liniowa [18, 26, 27, 154, 196]:

Metoda liniowa została po raz pierwszy zastosowana przez Rosiwala w 1898r. Następnie została zmodyfikowana przez Wentworth-Hunta, Becka i Smitha, Hurlbga, Dollara i stosowana jest przy bezpośrednim określaniu faz pod mikroskopem, jak i na fotografiach oraz przy automatycznej analizie obrazu, wspomaganą oprogramowaniem komputerowym.

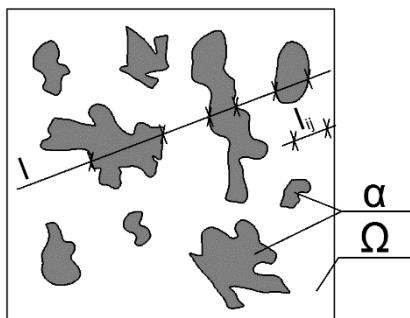
Określenie objętości względnej fazy α rozmieszczonej losowo w osnowie Ω polega na losowym poprowadzeniu przez obraz analizowanej struktury k prostych o jednakowej długości l (siecznych). Każda z siecznych l przecina n_j cząstek fazy α , których granice odcinają na prostych cięciwy l_{ij} , co zostało pokazane na Rys. 3.13. Na podstawie zasady Cavalieriego-Hacquerta objętość względną fazy α można wyrazić jako stosunek zsumowanej długości cięciw powstałych przez przecięcie sieczną cząstek fazy α , do długości całkowitej wszystkich rzuconych losowo k siecznych. Estymatorem objętości względnej V_V fazy α jest wielkość L_L określona wzorem:

$$V_V = L_L = \frac{\sum_i l_{ij}}{k \cdot l} \quad (3.5)$$

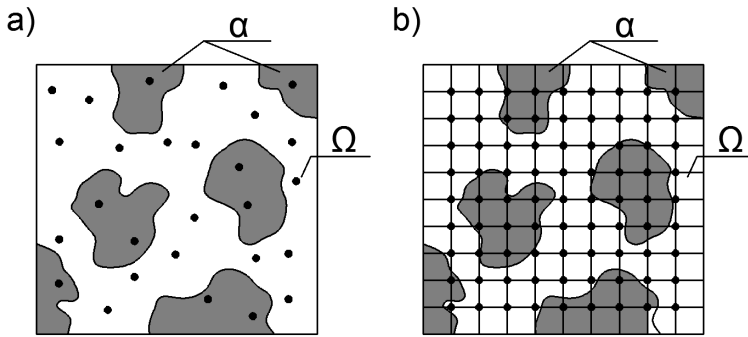
gdzie:

$j = 1, 2, \dots, k$ – numer prostej testowej (siecznej), więc $k \cdot l = L$ co jest sumą długości wszystkich siecznych,

$i = 1, 2, \dots$ - numer cięciwy (cząstki występującej na siecznej).



Rys. 3.13. Zasada pomiaru składu objętościowego przy zastosowaniu metody liniowej [opracowanie własne]



Rys. 3.14. Zasada pomiaru składu objętościowego przy zastosowaniu metody punktowej: a) metoda punktów losowych; b) metoda siatkowa [opracowanie własne]

Metoda punktowa [18, 27, 54, 63, 154]:

Metoda ta zastosowana została po raz pierwszy przez Thomsona w 1930r. i Głagolewa w 1934r. i opiera się na rachunku prawdopodobieństwa. Ideą metody jest fakt, że prawdopodobieństwo trafienia punktu rzuconego w sposób losowy na powierzchnię analizowanego, płaskiego obrazu struktury, w daną fazę jest równe stosunkowi powierzchni zajmowanej przez tę fazę do całej powierzchni obrazu i nie jest zależne od kształtu oraz rozmieszczenia rozpatrywanej fazy.

Metoda punktowa ma zastosowanie w dwóch wariantach jako: metoda punktów losowych oraz metoda siatkowa (metoda punktów rozłożonych systematycznie), co obrazuje Rys. 3.14. Metoda punktów rozłożonych systematycznie jest najczęściej stosowaną metodą pomiaru udziału objętościowego badanej fazy. Szczególne zastosowanie znalazła w badaniu struktur bardzo dyspersyjnych lub o bardzo rozwiniętych powierzchniach granic faz.

W ujęciu stereologicznym gdyby płaski obraz analizowanej struktury z widocznymi ziarnami fazy α pokryć w sposób statystyczny równomiernie rozmieszczonymi P punktami, to liczba $P(\alpha)$ punktów trafiających w cząstki fazy α równa jest $V_V \cdot P$ (Rys. 3.14a). Estymatorem objętości względnej V_V w metodzie punktowej jest wielkość P_P wyrażająca stosunek liczby $P(\alpha)$ punktów trafiających w cząstki fazy α do liczby P wszystkich rzuconych punktów zgodnie z równaniem:

$$V_V = P_P = \frac{P(\alpha)}{P} \quad (3.6)$$

Pomiar metodą siatkową (Rys. 3.14b) polega na przyłożeniu (k -krotnie) siatki kwadratowej do płaskiego obrazu struktury. Jako „rzucone” punkty należy wtedy interpretować węzły siatki. W tym wypadku estymator P_P objętości względnej należy obliczać zgodnie z zależnością:

$$V_V = P_P = \frac{\sum_{i=1}^k P(\alpha)_i}{k \cdot z} \quad (3.7)$$

gdzie:

- k – krotność przyłożenia siatki,
- $P(\alpha)_i$ – liczba węzłów siatki, padających na płaskie przekroje fazy α w i -tym przyłożeniu siatki ($i = 1, 2, \dots, k$),
- z – liczba węzłów siatki.

Określanie wielkości poszczególnych cząstek kompozytu

Do metod definiujących rozmiar poszczególnych ziaren można zaliczyć metodę określania powierzchni względnej granic ziaren [51, 150, 154, 168] oraz metodę pozwalającą na określenie wielkości ziarna płaskiego [132, 154].

Metoda ustalania powierzchni względnej granic ziaren [51, 150, 154, 168]:

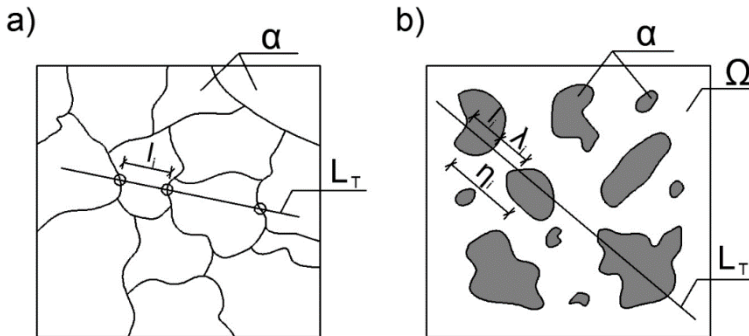
Powierzchnia względna granic ziaren S_V (pole powierzchni granicznych rozdzielających ziarna w jednostce objętości kompozytu) może być w prosty sposób określona metodą siecznych przypadkowych.

Analizując kompozyt jednofazowy zależność można opisać równaniem:

$$S_V = 2P_L \approx 2N_L \quad (3.8)$$

gdzie:

- P_L – średnia liczba punktów przecięcia się siecznych losowych z liniami tworzącymi granice ziaren na jednostce długości tych siecznych,
- N_L – liczba cięciw (średnia liczba ziaren) na jednostce długości tych siecznych, $P_L \approx N_L$ (dla struktur jednofazowych).



Rys. 3.15. Zasada pomiaru powierzchni względnej granic ziaren z wykorzystaniem metody siecznych przypadkowych: a) kompozyt jednofazowy; b) kompozyt dwufazowy [opracowanie własne]

Liniową miarą wielkości ziarna jest jego średnia cięciwa \bar{I} , która wyraża odległość między brzegami płaskiego ziarna wzdłuż siecznej losowej naniesionej na płaszczyznę struktury, co zostało pokazane na Rys. 3.15a. W kompozytach, w których cząstki występują w formie ziaren izolowanych (np.: zaprawy i betony) parametr ten opisuje zależność:

$$\bar{I} = \frac{L_L}{N_L} = \frac{\sum_{i=1}^n I_i}{n} \quad (3.9)$$

gdzie:

n – liczba cząstek przeciętych sieczną testową ($i = 1, 2, \dots, n$)

I_i – długość cięciwy i -tej cząstki.

Innym sposobem pomiaru średniej długości cięciwy \bar{I} jest zliczenie ziaren, które zostały przecięte sieczną o długości L_T . W momencie kiedy rozpatrywana jest struktura wielofazowa, metoda ta jest trudniejsza do zrealizowania ponieważ sieczna testowa przecina więcej niż jeden rodzaj fazy materiału (Rys. 3.15b). W tym wypadku zaleca się mierzenie cięciwy poszczególnych rodzajów ziaren, ale jest to metoda pracochłonna.

Oznaczając badaną fazę jako α , a pozostałe cząstki i osnowę jako fazę Ω , można zauważyć, że na długości L_T –siecznych znajduje się n_α ziaren fazy α i n_Ω ziaren fazy Ω , co można zapisać zgodnie z równaniem:

$$L_T = n_\alpha \bar{I}_\alpha + n_\Omega \bar{I}_\Omega = n_\alpha \bar{I}_x \quad (3.10)$$

gdzie:

\bar{I}_α – średnia cięciwa ziaren fazy α ,

\bar{I}_Ω – średnia cięciwa ziaren fazy Ω .

Przekształcając powyższy wzór otrzymuje się zależność:

$$\bar{I}_\alpha = \bar{I}_x - \frac{n_\Omega}{n_\alpha} \bar{I}_\Omega \quad (3.11)$$

Wykorzystując metodę liniową określania objętości względnej fazy w kompozycie oraz gdy znana jest zawartość fazy α w kompozycie, wzór określający średnią cięciwę ziaren fazy α można zapisać zgodnie z równaniem:

$$\bar{I}_\alpha = \bar{I}_x V_V(\alpha) = \frac{V_V(\alpha)}{N_L} \quad (3.12)$$

gdzie:

$V_V(\alpha)$ – względna objętość fazy α w kompozycie.

Metoda określająca wielkość ziarna płaskiego [132, 154]:

Ocena wielkości ziarna lub poru w materiale należy do jednej z najczęściej stosowanych ocen ilościowych. Sama wielkość ziaren ma istotny wpływ na właściwości struktury materiału. Problemem jest fakt, że zarówno pory jak i ziarna są

to elementy trójwymiarowe kompozytu, podczas gdy pomiar przeprowadza się na płaskich, dwuwymiarowych powierzchniach.

W praktyce laboratoryjnej najczęściej mierzy się przekrój ziarna płaskiego, a jego wielkość zazwyczaj charakteryzowana jest podaniem jednego parametru, mimo iż jest to zmienna losowa, którą można scharakteryzować, podając jej rozkład w przestrzeni prób.

Wielkość ziarna można opisać za pomocą takich parametrów jak:

- średnia powierzchnia przekroju ziarna – \bar{a} ,
- średnia liczba ziaren na powierzchni jednostkowej N_A (odwrotność średniej powierzchni przekroju ziarna),
- średnia średnica płaskiego ziarna – \bar{d} (często definiowana jako $\sqrt{\bar{a}}$),
- średnia cięciwa ziarna – \bar{l} ,
- średnia liczba ziaren w jednostce objętości – N_V .

Średnia powierzchnia przekroju ziarna oraz średnia średnica płaskiego ziarna są to wielkości pochodne parametru N_A . W celu obliczenia parametrów \bar{a} oraz \bar{d} należy określić średnią liczbę płaskich ziaren N_A na powierzchni jednostkowej.

Określanie średniej liczby płaskich cząstek kompozytu N_A

W skład metod określających liczbę poszczególnych ziaren można zaliczyć metody określania średniej liczby płaskich ziaren N_A na powierzchni jednostkowej, do których zalicza się metodę porównawczą [153, 154], Jeffriesa [18, 132, 154, 156], punktów węzłowych [153, 154], planimetryczną [18, 43, 154, 157]).

Liczba płaskich ziaren N_A w strukturze jednofazowej związana jest ze średnią powierzchnią przekroju ziarna \bar{a} (w μm^2) zgodnie z zależnością:

$$N_A = \frac{10^6}{\bar{a}} \quad \left[\frac{1}{\text{mm}^2} \right] \quad (3.13)$$

W sytuacji analizy struktury wielofazowej liczba płaskich ziaren N_A zależna jest dodatkowo od udziału objętościowego ziaren danej fazy V_V w jednostce objętości kompozytu (objętość względna) i określona jest zgodnie z równaniem:

$$N_A = \frac{10^6}{\bar{a} \cdot V_V} \quad \left[\frac{1}{\text{mm}^2} \right] \quad (3.14)$$

Metoda porównawcza [153, 154]:

Była ona powszechnie stosowana w latach 70-, 80-tych ubiegłego wieku, w metalografii do oceny średniej powierzchni ziarna \bar{a} , względnie średniej liczby ziaren N_A na powierzchni jednostkowej. Obecnie metoda ta jest zastępowana analizą z wykorzystaniem nowoczesnych analizatorów obrazu. W celu porównania używano predefiniowanych skal standardowych, opartych głównie na skali amerykańskiej normy ASTM. Strukturę obserwowaną pod mikroskopem porównywano ze skalą wzorców i na tej podstawie określano wielkości N_A i \bar{a} .

Metoda Jeffriesa [18, 132, 154, 156]:

Określenie liczby płaskich ziaren na płaszczyźnie jest bardzo proste przy zastosowaniu tej metody i może być stosowana w dwóch wariantach.

Wariant pierwszy metody polega na wykreśleniu okręgu na płaskim obrazie analizowanej struktury zgodnie z Rys. 3.16. W tym rozwiązaniu zakłada się, że linia (okrąg), przecinając ziarna, dzieli je na dwie równe części, co jest błędnym założeniem. Stwierdzenie to byłoby prawidłowe gdyby poszczególne ziarna były przecięte dowolną prostą. Wówczas sumy powierzchni ziaren po każdej stronie prostej są sobie równe. W momencie kiedy, prosta jest zastąpiona okręgiem powstaje błąd systematyczny, którego wielkość określił Sałtykow. Sformułował on poprawną zależność, według której należy określać N_A zgodnie ze wzorem:

$$N_A = \frac{N_T}{A} \quad (3.15)$$

gdzie:

A – jednostkowe pole powierzchni analizowanego obrazu struktury.

Przy czym wartość N_T wynosi:

$$N_T = N_w + kN_i \quad (3.16)$$

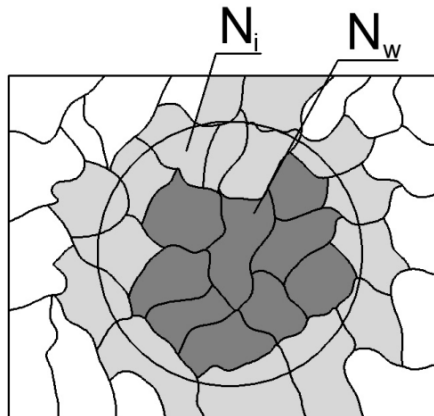
gdzie:

N_T – całkowita liczba ziaren na powierzchni okręgu,

N_w – liczba ziaren leżących całkowicie wewnątrz okręgu,

N_i – liczba ziaren przeciętych przez okrąg,

k – współczynnik korekcyjny zależny od kształtu ziaren i może być stosowany do struktur jednofazowych o równoosiowym ziarnie, ponieważ został on zdefiniowany przy założeniu, że ziarna są kołami.



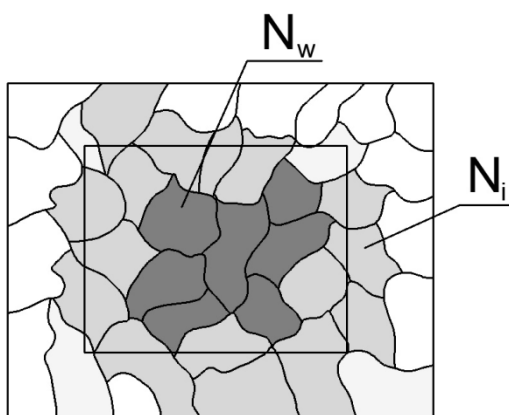
Rys. 3.16. Ilustracja pierwszego wariantu metody Jeffriesa [opracowanie własne]

W wariancie drugim metody Jeffriesa obliczenia są przeprowadzane na powierzchni kwadratu lub prostokąta, co zostało pokazane na Rys. 3.17. Zastosowanie kwadratu lub prostokąta eliminuje błąd systematyczny wynikający z zastosowania krzywizny konturu ograniczającej powierzchnię, na której przeprowadzane są obliczenia. Powstaje natomiast błąd systematyczny wynikający z ziaren narożnych (tych ziaren, w których znajdują się naroża czworokąta). W celu otrzymania poprawnego pomiaru należy uwzględnić ziarna leżące w całości wewnątrz czworokąta ze współczynnikiem równym 1, ziarna przecięte przez boki – ze współczynnikiem równym 0,5, natomiast ziarna narożne – ze współczynnikiem równym 0,25. Wielkość N_A należy obliczać zgodnie z równaniem (3.15), natomiast liczbę ziaren w tym przypadku ustala się z zależności:

$$N_T = N_w + 0,5N_i + 4 \cdot 0,25 \quad (3.17)$$

gdzie:

- N_w – liczba ziaren leżących całkowicie wewnątrz czworokąta,
 N_i – liczba ziaren przeciętych bokami czworokąta, bez ziaren narożnych.



Rys. 3.17. Ilustracja drugiego wariantu metody Jeffriesa [opracowanie własne]

Metoda punktów węzłowych [153, 154]:

Metoda ta wykorzystuje zależność pomiędzy liczbą punktów węzłowych (punktów styków ziaren) a liczbą ziaren i następuje z poniższych twierdzeń:

- liczba stykających się płaskich ziaren w punktach węzłowych wynosi 3,
- przy zastąpieniu linii tworzących granice ziaren prostymi, otrzymuje się układ wielokątów wypukłych,
- zakładając, że punkt węzłowy jest śladem na płaszczyźnie krawędzi trzech stykających się ziaren.

Na podstawie powyższych twierdzeń strukturę płaszczyznową można rozpatrywać jako układ wielokątów wypukłych wypełniających całkowicie powierzchnię. Sumę kątów dowolnego wielokąta wypukłego S_K można policzyć z zależności:

$$S_K = \pi(q - 2) \quad (3.18)$$

gdzie:

q – liczba boków lub kątów wielokąta.

Przy założeniu, że na analizowanej powierzchni A znajduje się n_1 trójkątów, n_2 czworokątów, n_3 pięciokątów itd. oraz liczba wielokątów na płaszczyźnie zostanie oznaczona jako N_T , liczba punktów węzłowych jako P , to suma kątów wszystkich wielokątów wynosi $2\pi P$, i jednocześnie jest równa:

$$2\pi P = \sum_i S_{ki} = \pi(3 - 2)n_1 + \pi(4 - 2)n_2 + \pi(5 - 2)n_3 + \dots \quad (3.19)$$

gdzie:

S_{ki} – suma kątów wewnętrznych i -tego wielokąta.

Biorąc pod uwagę fakt, że liczba wielokątów na płaszczyźnie N_T jest równa sumie ilości poszczególnych wielokątów ($n_1 + n_2 + n_3 + \dots$) oraz przekształcając równanie (3.19) można otrzymać zależność:

$$2P = 3n_1 + 4n_2 + 5n_3 + \dots - 2N_T \quad (3.20)$$

Na powierzchni A znajduje się P punktów węzłowych, a wokół każdego punktu węzłowego są 3 kąty, co daje sumaryczną ilość $3P$ kątów na powierzchni A . Tym samym liczba tych kątów wynosi:

$$3P = 3n_1 + 4n_2 + 5n_3 + \dots \quad (3.21)$$

Wprowadzając powyższe równanie do zależności opisanej wzorem (3.20) można otrzymać:

$$P = 2N_T \quad \leftrightarrow \quad N_T = \frac{P}{2} \quad (3.22)$$

Średnią liczbę płaskich ziaren N_A na jednostkowej powierzchni A otrzymuje się podobnie jak w metodzie Jeffriesa, przy wykorzystaniu wzoru (3.15).

Metoda planimetryczna [18, 43, 154, 157]:

Jest ona jedną z najdokładniejszych metod określania średniej liczby płaskich ziaren struktury jednofazowej na jednostkowej powierzchni. Przy wykorzystaniu technik komputerowych lub planimetru należy zmierzyć powierzchnię jednej lub kilku grup ziaren, a następnie dokonać zliczenia ziaren znajdujących się na tej powierzchni. Wykonując dzielenie całkowitej liczby ziaren na analizowanej

powierzchni przez jej powierzchnię rzeczywistą, otrzymuje się średnią liczbę cząstek na jednostkowej powierzchni, co jest zgodne z równaniem (3.15).

Wykonanie jednego pomiaru w powyższy sposób jest niemiernodajne i może być obarczone błędem statystycznym. W tym celu aby otrzymana średnia liczba ziaren N_A była reprezentatywna dla analizowanej struktury, należy pomiar przeprowadzić na obrazach struktury wykonanych w kilku miejscach równomiernie rozłożonych na badanej powierzchni.

Analogiczny pomiar możliwy jest także dla struktur wielofazowych. Kluczowym aspektem w tym wypadku jest odpowiednia preparatyka powierzchni, umożliwiająca jednoznacznie identyfikowanie poszczególnych elementów struktury (np.: porów w betonie).

W obecnych czasach, kiedy coraz to więcej procesów jest skomputeryzowanych, analiza obrazu jest przeprowadzana z wykorzystaniem specjalnie do tego zaprojektowanych programów komputerowych. Analizę obrazu wykonuje się na płaskich obrazach. Sposób w jaki programy dokonują zliczeń i pomiarów interesujących nas elementów bazuje na metodach wspomnianych wyżej. Znamiennym jest jednak odpowiednie przekształcenie obrazu aby moduł obliczeniowy programu był w stanie rozpoznać i przeanalizować interesujące nas elementy – co w większości przypadków jest bardziej czasochłonne niż sam pomiar.

Komputerowa analiza obrazu ma bardzo szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach życia, poniżej przedstawiono kilka przykładów [129]:

- telewizja – podczas prezentowania pogody, np.: przetworzone zdjęcia satelitarne Ziemi,
- kartografia – sporządzanie map,
- przemysł filmowy – np.: z wykorzystaniem komputera zwiększa się liczbę statystów w danej scenie,
- plastyka – grafika użytkowa,
- medycyna i biologia – rozpoznawanie obrazów mikroskopowych, rentgenowskich, ultrasonograficznych, komputerowej tomografii, itp.; wykonywanie automatycznej analizy tych obrazów,
- laboratoria badawcze – kontrola materiałów i jakości ich wykonania,
- geodezja, kartografia i geografia – analiza zdjęć satelitarnych i lotniczych,
- astronomia i astrofizyka – analiza obrazów w widmie przekraczającym możliwości ludzkiego oka, pre-klasyfikacja ciał niebieskich,
- fizyka – mikroskopia elektronowa, polepszanie jakości obrazów eksperymentów w fizyce plazmowej,
- komunikacja – wykrywanie pojazdów, ich kierunku jazdy i prędkości,
- kryminalistyka – analiza odcisków palców, wykrywanie na obrazach cech i detali nie rozróżnialnych ludzkim wzrokiem,
- archeologia – odtwarzanie zniszczonych eksponatów,
- wojskowość – naprowadzanie pocisków na cel,

- automatyka i robotyka,
- rozrywka,
- w każdej nauce o materiałach.

3.4.4. Zastosowanie analizy obrazu do oceny właściwości kompozytów cementowych

Badania ilościowej charakterystyki struktury cementowych materiałów wiążących na różnych poziomach strukturalnych w dotychczas przeprowadzanych pracach badawczych ograniczają się głównie do pomiarów porowatości oraz rozkładu kruszywa w matrycy cementowej. Podejmowano także próby opisu i analizy spękań wykorzystując techniki analizy obrazu. Poniżej przedstawiono wybrane prace z dotychczas przeprowadzonych badań krajowych i zagranicznych w zakresie zastosowania analizy obrazu i pomiarów stereologicznych do oceny struktury kompozytów cementowych.

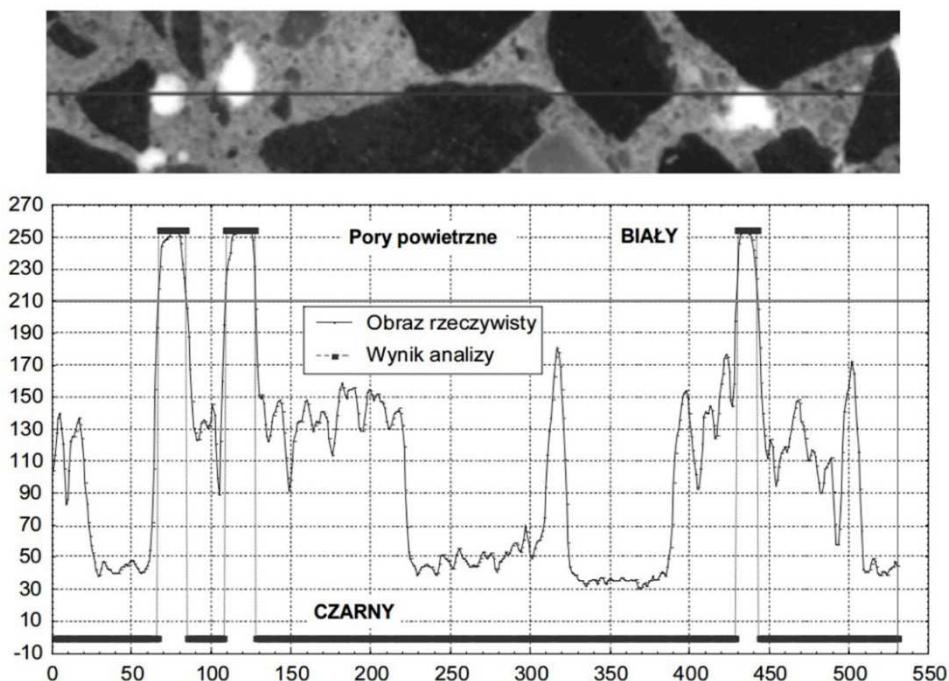
Ocena porowatości stwardniałych betonów

Metody badania zawartości powietrza w stwardniałym betonie są znormalizowane i w tym zakresie obowiązuje norma PN-EN 480-11 [139]. Istnieją również inne normowe wytyczne pozwalające określić zawartość powietrza w świeżej mieszance betonowej (metoda ciśnieniowa) [133]. Znajomość ilości powietrza w mieszance betonowej stanowi jednak tylko część całkowitej porowatości betonu, a jej wartość służy do określania wytrzymałości projektowanego betonu.

Bardziej efektywną metodą od tych przedstawionych powyżej jest ocena porowatości betonu z zastosowaniem narzędzi i metod stereologii oraz cyfrowej analizy obrazu [3, 156, 183]. W kraju opublikowane zostały nieliczne prace z tego zakresu [14, 15, 94, 98, 100, 102]. Natomiast w 2000r. w Warszawie odbyła się konferencja „Brittle Matrix Composites 6” na której analizowane było zagadnienie pomiaru porowatości betonu przy zastosowaniu badań stereologicznych [11, 20, 28, 167, 202].

W pracach [98, 100, 101] przedstawiono metodę stereologicznej oceny porowatości betonów przy zastosowaniu programu do analizy obrazu FRAKTAL_Stereolog (Rys. 3.18) autorstwa J. Konkola. Analizie został poddany sposób zliczania liczby i powierzchni pustek (porów powietrznych powstających w trakcie mieszania i formowania betonu) w betonie, o wielkościach powyżej 0,2 mm. Badaniom poddano betony wykonane z mieszanek o zróżnicowanym składzie, o wskaźniku wodno-cementowym zmieniającym się w przedziale od 0,41 do 0,61. Zmieniając stosunek wagowy kruszywa grubego do piasku wynoszący od 1,6 do 3,0, starano się aby otrzymane mieszanki betonowe utrzymywały konsystencję plastyczną. Przedstawiona przez autorów stereologiczna metoda badawcza z wykorzystaniem programu FRAKTAL_Stereolog pozwoliła na określenie w stwardniałym betonie objętości pustek o średnicach powyżej 0,2 mm. Metoda ta może

być z powodzeniem wykorzystana do określenia zawartości dowolnej fazy w betonie po uprzednim opanowaniu preparatyki do prowadzenia obserwacji.



Rys. 3.18. Graficzna interpretacja miejsc uznawanych za pory powietrzne z wykorzystaniem programu FRAKTAL_Stereolog [98]

Konkol oraz Białek w pracy [97] zaprezentowali wyniki badań stereologicznych dotyczących betonów napowietrzanych. Na płaskich przekrojach odpowiednio przygotowanych próbek betonowych określono parametry stereologiczne, a w szczególności współczynnik rozmieszczenia porów. Wartość tego współczynnika posłużyła do określenia odporności betonu na działanie cyklicznego zamrażania/odmrażania. Pomiary zostały uzupełnione o badania wytrzymałości na ściskanie.

Kolejnym przykładem zastosowania stereologii do oceny porowatości betonu są prace Sumanasooriya i Neithalatha [125, 171, 172]. Autorzy mierzyli wielkość porów, ich rozkład, powierzchnię właściwą oraz inne właściwości betonów o zwiększonej zawartości powietrza. Do analizy użyto matematycznych metod analizy morfologii struktury oraz technik stereologicznych, bazujących na pomiarach powierzchni, przy zastosowaniu siecznych testowych. Stwierdzono dobrą korelację pomiędzy odwrotnością powierzchni właściwej porów, a ich efektywną

średnicą. Przeanalizowano trójwymiarowy profil dystrybucji porów w stwardniałym betonie, który wskazuje na istnienie współczynnika hydraulicznego pozwalającego na przewidzenie przepuszczalności badanego betonu.

W pracy [91] analizie statystycznej poddano pory w gazobetonach wyprodukowanych zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i przemysłowych. Pory aproksymowano sferami, a rozkład średnich promieni został określony za pomocą metod stereologicznych. Powstały rozkład nie był klasycznym rozkładem średnich, lecz mieszaniną trzech składowych, w tym rozkładu Gaussa. System porów został aproksymowany modelem, w którym sfery będące porami są częściowo przepuszczalne. Wyniki otrzymane z analizy modelu porównano z informacjami otrzymanymi na drodze analizy siecznych testowych i stwierdzono ich wysoki stopień zgodności.

Hu and Stroeven [74-76, 78] w swoich badaniach wykorzystali i zmodyfikowali teorię lokalnej porowatości opracowaną przez Hilfera [62], która dotychczas była wykorzystywana do geometrycznej analizy porów w piaskowcach. Opracowano metodologię preparatyki i analizy stereologicznej struktury porów na płaskich przekrojach próbek zaczynu cementowego. Badane zaczyny cementowe cechowały się zróżnicowanym wskaźnikiem wody do cementu (w/c) oraz różnym stopniem hydratacji. Wykorzystano także system SPACE, który został opracowany na Uniwersytecie Technologicznym w Delft, w Holandii. Program pozwala na analizę podstawowych zjawisk związanych z aglomeracją cząstek i ziaren w matrycy, w tym przypadku: porów i kruszywa w matrycy cementowej. Opracowano charakterystykę stwardniałych faz w betonie oraz sieci strukturalnej porów w przestrzeni, w aspekcie zjawisk związanych z przepuszczalnością.

Autorzy pracy [82, 83] wykorzystali zdjęcia z elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) do oceny struktury i dystrybucji porów kapilarnych w betonach wysokich wytrzymałości, we wczesnych fazach dojrzewania. W celu interpretacji wyników zastosowano model hydratacji cementu opracowany przez Powersa [144]. Zauważono że w betonach zawierających pyły krzemionkowe znajduje się dużo więcej porów kapilarnych o małych średnicach niż w betonach bez dodatku pyłów krzemionkowych. Na tej podstawie wywnioskowano, że obecność gęstej siatki mało-średnicowych porów kapilarnych może być odpowiedzialna za większy skurcz autogeniczny we wczesnej fazie dojrzewania betonów z dodatkiem pyłów krzemionkowych.

W literaturze istnieją także prace [30, 31, 160, 169, 201], które są poświęcone analizie porowatości strefy stykowej kruszywo – zaczyn cementowy, ze względu na występujący w tym miejscu tzw. „efekt ściany”. W głównej mierze wszystkie stereologiczne analizy w/w strefy stykowej prowadzone są na zdjęciach uzyskanych z elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM).

Analiza rozkładu kruszywa w matrycy cementowej

Zgodnie z obecnie obowiązującą normą PN-EN 933-1 [140] oznaczenie składu ziarnowego kruszyw mineralnych wykonuje się metodą przesiewania na sucho

lub na mokro. Zasada obu metod polega na rozdzieleniu kruszywa na frakcje przez przesianie na zestawie sit kontrolnych o znormalizowanych wymiarach oczek kwadratowych, zgodnie z PN-EN 933-2 [141], a następnie ustaleniu procentowego udziału (masowego) poszczególnych frakcji w badanej próbce [87, 181]. Alternatywę od powyższego przedstawia Konkol [96, 99]. Wykazał przydatność i skuteczność stereologicznych metod analizy obrazu do opisu morfologii ziaren kruszywa grubego w betonie. Opisowi został poddany proces przygotowania obrazu płaskiego przekroju próbki do analizy oraz przedstawiono sposób uzyskania krzywej uziarnienia kruszywa grubego w betonie na kruszywie bazaltowym.

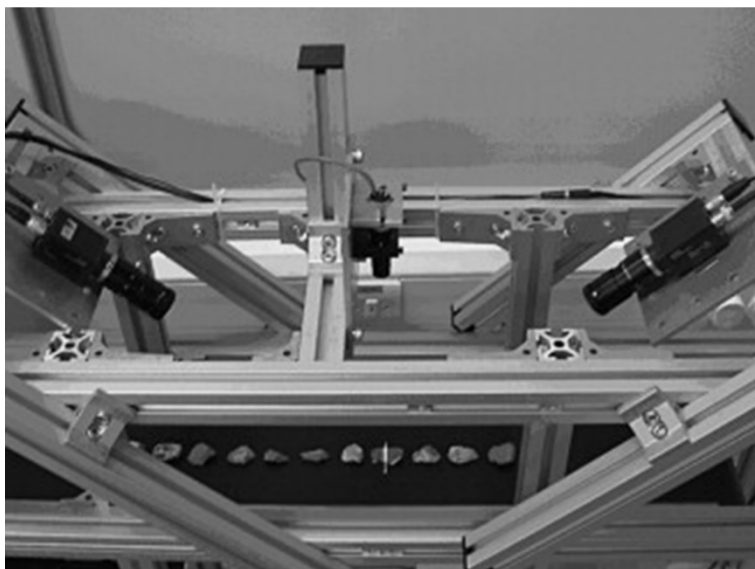
W pracy [77] przedstawiono propozycję oceny kształtu ziaren kruszywa, zarówno dla kruszywa otoczkowego oraz łamanego. Analiza stereologiczna dostarczyła informacji na temat trójwymiarowego kształtu ziaren kruszywa grubego na podstawie dwuwymiarowych rzutów ziaren kruszywa na powierzchnię. Dodatkowo w pracy zastosowano analizę Fouriera do opisu ilościowej i jakościowej charakterystyki powierzchni kruszywa, w tym oceniono między innymi chropowatość ziaren.

Mora, Kwan i Chan w swoich badaniach [108, 119, 120] opracowali metodę cyfrowego przetwarzania obrazu w celu pomiarów kulistości, współczynnika kształtu oraz wypukłości kruszywa grubego stosowanego do betonów. Opracowaną metodą przeanalizowano 46 próbek kruszywa z pięciu różnych źródeł i otrzymane wyniki porównano z pomiarami przeprowadzonymi w standardowy sposób, w celu zidentyfikowania parametrów stereologicznych, które mogą posłużyć jako wskaźnik kształtu ziaren kruszywa. Stwierdzono, że dwa parametry zdefiniowane jako wskaźnik wypełnienia i stosunek wypukłości cechują się wysoką wartością wskaźnika korelacji z wynikami otrzymanymi na drodze tradycyjnych pomiarów. Podjęto się również próby określenia krzywej uziarnienia kruszywa grubego.

Fernlund w swojej pracy [36] podjął się próby określenia trójwymiarowych właściwości kruszywa grubego wykorzystując analizę dwuwymiarowych obrazów. Swoją analizę oparł na pomiarze długości osiowych poszczególnych ziaren kruszywa we wszystkich trzech kierunkach. W tym celu każda próbka kruszywa została sfotografowana w dwóch pozycjach (stojącej i leżącej). Przeprowadzone pomiary pozwoliły na określenie współczynnika długości do grubości, długości do szerokości oraz szerokości do grubości poszczególnych ziaren kruszywa, co umożliwiło porównanie otrzymanych wyników z pomiarami współczynnika kształtu ziaren kruszywa.

W pracy [110] opisano metodę zbierania i analizy danych 3D z powierzchni cząstek gruboziarnistych kruszyw. Technika ta wykorzystuje triangulację laserową w celu uzyskania danych z górnej powierzchni próbki kruszywa przechodzącej wzdłuż taśmy przenośnika. Prototypowe stanowisko badawcze zostało pokazane na Rys. 3.19. Opisano nowe podejście badawcze w celu określenia ilościowej wielkości ziaren kruszywa i kształtu we wszystkich trzech wymiarach. Zastosowany algorytm wykorzystuje matematyczną morfologię do zapewnienia geometrycznie znaczącej interpretacji kształtu cząstek. Zaprezentowano względne zalety

dwu- i trójwymiarowej analizy ziaren kruszywa, a otrzymane wyniki wykazują słusność zastosowanego podejścia.



Rys. 3.19. Prototypowy system triangulacji laserowej do oceny właściwości geometrycznych kruszywa [110]

Analiza spękań struktury kompozytów cementowych

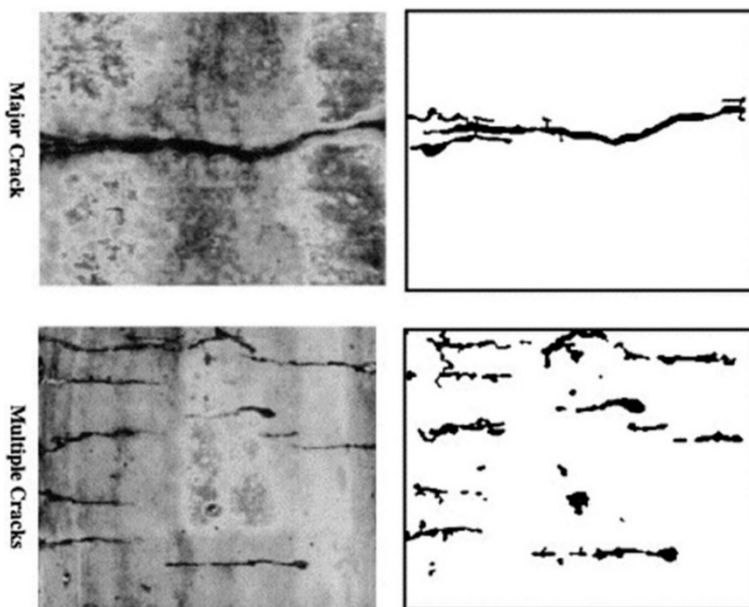
Analiza stereologiczna mikrorys w betonie powstałych pod wpływem naprężeń ściskających była przedmiotem badań w pracy [126]. Badania zostały przeprowadzone na zdjęciach uzyskanych z SEM, które przedstawiały płaski przekrój próbek cylindrycznych z betonów wysokich wytrzymałości. Analiza stereologiczna, posłużyła do określenia gęstości, orientacji oraz stopnia rozgałęzienia mikrorys zidentyfikowanych na badanej powierzchni. Pod wpływem dalszego wzrostu obciążenia zaobserwowano gwałtowny rozwój mikropęknięć w fazie stykowej pomiędzy kruszywem, a zaczynem cementowym.

W pracy [168] wykorzystano klasyczną metodę siecznych testowych do analizy mikrospekkań w betonie powstałych pod wpływem obciążenia ściskającego. Analizowano obraz uzyskany z mikroskopu optycznego, a geometria struktury pęknięć została uzyskana przy zastosowaniu fluorescencji.

Ringot i Bascoul [150, 151] omawiają możliwe do zastosowania techniki stereologiczne w analizie zarysowań i mikrozarzysowań w betonach i zaprawach. Zdefiniowano podstawowe dwuwymiarowe parametry opisujące spękania (szerokość rysy, orientacja rysy, długość właściwa rysy, powierzchnia właściwa rysy,

średni odstęp pomiędzy rysami, łączność rys, chropowatość rysy, wymiar fraktalny rysy). Udowodniono, że analiza obrazu jest bardzo użytecznym narzędziem do opisu parametrów stereologicznych spękań na różnych poziomach powiększenia obrazu.

Analiza spękań w zbrojonym betonie była przedmiotem prac [22, 85]. Wysłunięto tezę, że analiza zarysowań na powierzchni zbrojonego elementu betonowego może być sposobem na określenie stopnia zmęczenia elementu. Tradycyjne pomiary np.: szerokości rozwarcia rysy za pomocą mikrometru są czasochłonne i mogą być opatrzone błędem niedokładności zależnym od osoby dokonującej pomiaru. W pracy zaproponowano automatyczną procedurę detekcji i analizy zarysowań w betonowych blokach. Pomiary były wykonywane przy pomocy kamery o wysokiej rozdzielczości, a właściwości rys i pęknięć były automatycznie określane za pomocą opracowanej techniki.



Rys. 3.20. Powierzchnia spękanego kręgu betonowego [161]: a) obraz oryginalny; b) obraz po obróbce graficznej

Problem automatyzacji pomiarów zarysowań powierzchniowych elementów żelbetowych był przedmiotem prac [161, 162]. Autorzy podjęli się próby identyfikacji spękań powierzchniowych na zakopanych kręgach betonowych. W celu identyfikacji spękań zastosowano dwuetapowy proces z wykorzystaniem filtrów statystycznych. Pierwszy etap pozwala na ekstrakcję w ujęciu globalnym obrazu binarnego zawierającego pixele, które mogą stanowić rysy. Drugi etap opiera się

na algorytmie matematycznym, które identyfikuje spękania jako swoiste continuum i łączy lokalne struktury w jednolite pęknięcia w ujęciu globalnym. Przykładowy obraz spękanej próbki przed i po obróbce wyżej opisaną metodą został przedstawiony na Rys. 3.20.

W pracy [47] został poruszony temat prawidłowej obróbki graficznej obrazów. Obraz zawierający płaski rzut spękanej próbki betonowej zawiera dużo nieregularności w postaci występujących plam o różnym stopniu zabarwienia. Występujące graficzne defekty dodatkowo utrudniają proces prawidłowej, automatycznej identyfikacji spękań na badanym elemencie. Zaproponowano dwustopniową technikę oczyszczania obrazu z niepożądanych szumów. Pierwszy krok polegał na użyciu filtru wygładzania co pozwoliło na rozmycie defektów występujących lokalnie. W kroku drugim użyto macierzy Hessego do wyodrębnienia struktur liniowych interpretowanych graficznie jako rysy. Natomiast filtrem progowania oddzielono rysy od tła. Analizę przeprowadzono na 50 zdjęciach różnych betonów. Przeprowadzone eksperymenty dowiodły, że zaproponowana metoda jest efektywna w identyfikowaniu spękań na obrazach powierzchni betonów z występującą dużą ilością szumów.

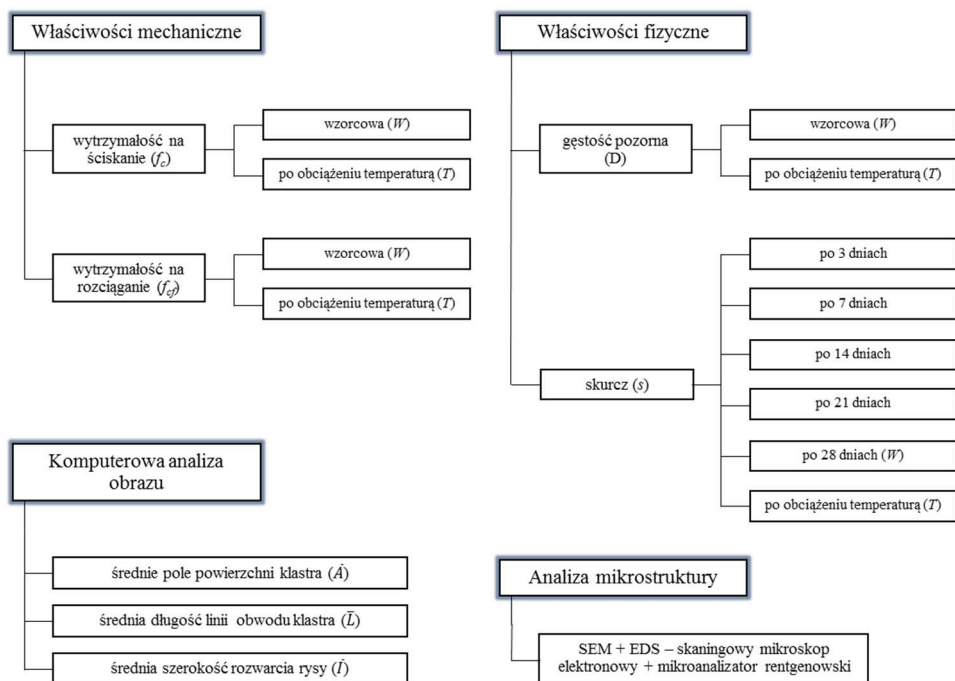
Podsumowanie

Z przeprowadzonej analizy literatury wynika, że w największym stopniu stereologia, czy skomputeryzowane techniki analizy obrazu mają zastosowanie do oceny porowatości stwardniałych kompozytów cementowych. Próby analizy geometrycznej struktury spękań powstałej na powierzchni elementów betonowych w głównej mierze skupiają się na problematyce prawidłowej ekstrakcji fragmentów obrazu, które mogą być interpretowane jako rysy. Przeważnie określane są tylko lokalne parametry opisujące rozpatrywaną rysę, takie jak długość czy szerokość rysy. Brakuje prac, które podejmują próbę identyfikacji rys na powierzchni kompozytu cementowego i rozpatrywania ich jako swoistej, globalnej struktury w odniesieniu do całej próbki i jej właściwości fizycznych i mechanicznych (np.: do wytrzymałości na ściskanie, rozciąganie, gęstości objętościowej, skurczu).

W większości dotychczas przeprowadzonych badań analizowana powierzchnia jest poddawana obróbce (bardzo często skomplikowanej) w celu wyodrębnienia analizowanej fazy, jeszcze przed wykonaniem zdjęcia, czy zeskanowaniem powierzchni do dalszej analizy. Autor niniejszej pracy ogranicza preparatykę próbki do minimum przy zastosowaniu powszechnie dostępnych środków co prowadzi do analizy powierzchni występujących w rzeczywistych warunkach. Takie podejście pozwala na analizę powierzchni elementu wykonanego nie tylko w warunkach laboratoryjnych, ale także elementu wbudowanego w rzeczywistą konstrukcję, pracującego w warunkach eksploatacyjnych.

4. Zakres badań własnych i stosowana w pracy metodyka

Zakres badań własnych ilustrują schematy przedstawione na Rys. 4.1, gdzie pokazano określone w badanych modyfikowanych zaczynach cementowych podstawowe cechy mechaniczne i fizyczne. Przedstawiono także parametry stereologiczne, które posłużyły do opisu ilościowego powierzchniowej struktury spękań. Zostały one zmierzone przy wykorzystaniu narzędzi komputerowej analizy obrazu. Natomiast analizę mikrostruktury wykonano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz mikroanalizatora rentgenowskiego (EDS). Na Rys. 4.2 przedstawiono oznaczenia badanych, modyfikowanych zaczynów cementowych, oraz oznaczenia serii.



Rys. 4.1. Zestawienie badanych właściwości mechanicznych i fizycznych, określanych parametrów stereologicznych spękań klastrowych z wykorzystaniem komputerowej analizy obrazu, oraz metody wykorzystanej przy analizie mikrostruktury [opracowanie własne]

Oznaczenie badanych
zaczynów i serii

AAABB_CC_DD

AAA	rodzaj zastosowanego cementu
C42	CEM I 42,5 R
C52	CEM I 52,5 R

CC	wskaźnik w/s (woda/spoiwo)
04	= 0,4
05	= 0,5
06	= 0,6

BB	rodzaj zastosowanego dodatku
-	brak dodatku
MT	metakaolinit
MK	mikrokrzemionka
PP	włókna polipropylenowe
CNT	nanorurki węglowe

DD	przeznaczenie próbek do badań
WZ	$f_c(W); f_{cf}(W)$
PT	$\rho(W); \rho(T); f_c(T); f_{cf}(T)$
IM	$\bar{A}; \bar{L}; \bar{I}; SEM$
SK	s

AAABB – oznaczenie serii									
C42	C42MT	C42MK	C42PP	C42CNT	C52	C52MT	C52MK	C52PP	C52CNT

Rys. 4.2. Zestawienie badanych zaczynów cementowych i serii, oraz sposób ich oznaczania [opracowanie własne]

4.1. Charakterystyka badanego materiału

4.1.1. Receptury zaczynów cementowych

Badania zostały przeprowadzone na 10 seriach próbek zaczynu cementowego. W ramach każdej serii zostały wykonane próbki o trzech wskaźnikach w/s = 0,4; 0,5; 0,6 (woda/spoiwo – gdzie spoiwem jest łączna zawartość cementu, mikrokrzemionki lub metakaolinitu w próbce). Zastosowanie wskaźnika w/s wynika z faktu, że dodatki pucolanowe (metakaolinit oraz mikrokrzemionkę) zastosowano jako 10% substytut masy cementu. W ramach przeprowadzonych badań wykonano receptury, które przedstawiono w Tabeli 4.1.

Do badań użyto dwóch cementów portlandzkich – CEM I 42,5R i CEM I 52,5R z cementowni CEMEX w Chełmie. Cementy nie zostały dobrane przypadkowo, ponieważ cechują się bardzo zbliżonym składem chemicznym, natomiast różnią się znacząco powierzchnią właściwą – co zostało pokazane w Tabeli 4.2. Zbliżony

skład tlenkowy cementów przekłada się bezpośrednio na podobny skład mineralny (obliczony za pomocą wzorów Bogue'a [16]). Autor pracy w przeprowadzonych badaniach chciał uniknąć wpływu zróżnicowania chemicznego cementów, a następnie stosunków ilościowych powstałych produktów hydratacji na otrzymywane wyniki. W związku z tym główną zmienną jest średnia wielkość ziaren cementu, a tym samym stopień jego rozdrobnienia reprezentowany przez powierzchnię właściwą Blaine'a.

Tabela 4.1. Zestawienie zastosowanych receptur [opracowanie własne]

Oznaczenie receptury (serii)	CEM I 42,5R	CEM I 52,5R	Metakaolinit (MT)	Mikrokrzemionka (MK)	Włókna polipropylenowe (PP)	Nanorurki węglowe (CNT)
C42	+					
C42MT	+		+			
C42MK	+			+		
C42PP	+				+	
C42CNT	+					+
C52		+				
C52MT		+	+			
C52MK		+		+		
C52PP		+			+	
C52CNT		+				+

Jako dodatek pucolanowy zastosowano metakaolinit – Astra MK-40 – z firmy ASTRA Technologia Betonu. Dodatek występuje w postaci sypkiego proszku o biało-beżowej, kremowej barwie. Ciężar właściwy zawiera się w przedziale 2,6–2,63 g/cm³, gęstość nasypowa – 0,6–0,7 g/cm³, PH – 8–9, powierzchnia właściwa – 15–16 m²/g.

Zastosowana w badaniach mikrokrzemionka - Woerosil UP – z firmy BASF The Chemical Company występuje w formie drobnoziarnistego proszku o jasnoszarym zabarwieniu. Cechuje się powierzchnią właściwą wynoszącą 20 m²/g, PH – 5–7, gęstością nasypową – 0,15–0,7 g/cm³.

W pracy użyto również włókna polipropylenowe - Astra-Fix – z firmy ASTRA Technologia Betonu. W recepturach, które zawierały włókna były one dawkowane w ilości 0,5% masy cementu. Zastosowane zbrojenie rozproszone cechuje

się wytrzymałością na rozciąganie wynoszącą 315 MPa, średnicą włókien > 32 μm , długością włókna równą 6 mm +/- 0,5 mm, rozciągliwością < 80%.

Tabela 4.2. Charakterystyka chemiczna i mineralna zastosowanych w badaniach cementów [opracowanie własne]

Klasa cementu	Analiza chemiczna [%]								
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl	Na ₂ O	K ₂ O
CEM I 42,5R	20,18	3,39	4,38	64,79	1,17	2,91	0,083	0,26	0,49
CEM I 52,5R	20,19	3,30	4,33	64,76	1,17	3,16	0,078	0,26	0,48
Skład mineralny [%]							Powierzchnia właściwa Blaine'a [cm ² /g]		
	C3S	C2S	C3A	C4AF					
CEM I 42,5R	63,41	8,92	5,88	10,31	4010				
CEM I 52,5R	62,97	9,28	5,90	10,03	4596				

W formie nanozbrojenia rozproszonego zastosowano wielowarstwowe nanorurki węglowe (CNT) - NanocylTM NC7000 – z firmy NANOCYL. Dawkowane one były w ilości 0,1% masy cementu. Posiadają one średnią średnicę wynoszącą 9,5 nm, średnią długość 1,5 μm , powierzchnię właściwą – 250–300 m²/g, wytrzymałość na rozciąganie – około 60 GPa, moduł Younga – 1 TB.

Jako środek powierzchniowo czynny przy wykonywaniu wodnej dyspersji CNT zastosowano SDS (dodecylosiarczan sodu – C₁₂H₂₅OSO₂ONa) z firmy MERCK Milipore. Użyty SDS występuje w formie białego proszku, o gęstości właściwej - 1,1 g/cm³, gęstości nasypowej – 0,49–0,56 g/cm³, PH – 6–9.

4.1.2. Próbkki, sposób ich przechowywania i obciążania podwyższoną temperaturą

W celu realizacji programu badań wykonano dla każdej serii zaczynów cementowych po:

- 18 próbek oznaczonych symbolem WZ przeznaczonych do przeprowadzenia badań wytrzymałości na ściskanie ($f_c(W)$) i rozciąganie ($f_{cf}(W)$) po 28 dniach dojrzewania,

- 18 próbek oznaczonych symbolem PT przeznaczonych do przeprowadzenia badań gęstości pozornej ($D(W)$) po 28 dniach dojrzewania, gęstości pozornej ($D(T)$) po obciążeniu próbek podwyższoną temperaturą, wytrzymałości na ściskanie ($f_c(T)$) i rozciąganie ($f_{cf}(T)$) po obciążeniu próbek podwyższoną temperaturą,
- 12 próbek oznaczonych symbolem IM przeznaczonych do przeprowadzenia pomiarów parametrów stereologicznych ($\bar{A}, \bar{L}, \bar{I}$) powierzchniowej struktury spękań oraz do wykonania analizy mikrostruktury (SEM),
- 18 próbek oznaczonych symbolem SK przeznaczonych do przeprowadzenia w różnych terminach badań skurczu (s),
- 12 próbek oznaczonych symbolem BP przeznaczonych do sprawdzenia zasadności zastosowanej preparatyki próbki – patrz rozdz. 4.2.3 – dotyczy tylko serii C42MT.

Zaczyn wykonywany był poprzez wstępne wymieszanie na sucho cementu z ewentualnymi dodatkami, a następnie wymieszanie z wodą. W recepturach, które zawierały nanorurki węglowe początkowo wykonano ich wodną dyspersję, a następnie połączono z cementem. Dyspersję zawierającą CNT wykonano z użyciem środka powierzchniowo czynnego w postaci SDS-u, w stosunku wagowym 1:5 (CNT/SDS). Tak przygotowany wodny roztwór poddano sonifikacji z użyciem homogenizatora ultradźwiękowego UP400S firmy HIELSCHER Ultrasound Technology. Zastosowano sonotrodę rogową H22 o średnicy końcówki równej 22 mm, maksymalnej amplitudzie – 100 μm , gęstości siły akustycznej – 85 W/cm^2 . Homogenizator ma stałą częstotliwość pracy – 24 kHz. Podczas sonifikacji homogenizator ustawiony był w trybie pracy ciągłej z siłą wyjściową ustawioną na pozycji mocy maksymalnej, co w połączeniu z sonotrodą H22 dawało 300 W mocy. Dyspersja nanorurek węglowych w wodzie sonifikowana była w szklanym słoju przez 30 minut, który wstawiony był w wiadro z zimną wodą w celu szybszego odprowadzania ciepła powstałego podczas mieszania ultradźwiękowego, z roztworu do otoczenia. Stanowisko, na którym wykonywano sonifikację przedstawiono na Rys. 4.3. Natomiast na Rys. 4.4 pokazano wodną dyspersję CNT przed i po sonifikacji. Jednorazowo wykonywano dyspersję w ilości wystarczającej na wykonanie 6 próbek modyfikowanego zaczynu cementowego.

Wszystkie próbki zostały wykonane jako beleczki właściwe do badań zaczynów i zapraw cementowych, o wymiarach 40x40x160 mm. Zaczyn układany był w formach, w dwóch warstwach, kolejno po sobie zagęszczanych przy użyciu znormalizowanej wstrząsarki – zgodnie z PN-EN 196-1 [137]. Następnie wszystkie próbki były przechowywane przez 28 dni w warunkach powietrzno – suchych, o średniej wilgotności względnej wynoszącej 50%.



Rys. 4.3. Stanowisko laboratoryjne do wykonywania wodnej dyspersji nanorurek węglowych [M. Szelał]



Rys. 4.4. Wodna dyspersja CNT: przed sonifikacją (po lewej) – widoczne gołym okiem skupiska nanorurek w postaci „grudek”; po sonifikacji (po prawej) – jednolity kolor dyspersji świadczący o równomiernym rozproszeniu CNT [M. Szelał]

Po 28 dniach dojrzewania próbki zostały poddane oddziaływaniu szokowi termicznemu. Piec został nagrany do temperatury 250°C, następnie próbki zostały do niego włożone na okres 4 godzin. W tym celu wykorzystano suszarkę SLW-400 ECO z wymuszonym obiegiem powietrza, która pracuje w zakresie temperatur od +5 do +250°C (Rys. 4.5). Po wygrzaniu próbki zostały wyjęte z pieca i studzenie odbywało się poprzez naturalny spadek temperatury próbek w temperaturze laboratoryjnej (ok. 20°C). Zastosowanie w/w sposobu obciążenia próbki temperaturą było warunkowane wymuszeniem powstania rys i spękań termicznych na drodze odkształceń objętościowych próbki – pęcznienia wynikającego z rozszerzalności termicznej materiału w fazie nagrzewania oraz skurczu w fazie studzenia próbek.



Rys. 4.5. Stanowisko laboratoryjne do obciążania próbek temperaturą [M. Szeląg]

W zakresie temperatur do 250°C najbardziej destrukcyjnym czynnikiem dla materiału cementowego jest oddziaływanie ciśnienia pary wodnej nasyconej [123]. Produkty hydratacji cementu wykazują się jeszcze dużą stabilnością chemiczną, co powoduje niewielki spadek wytrzymałości na ściskanie w analizowanym zakresie temperatur. Powstające w porach i kapilarach zaczynu ciśnienie pary wodnej powoduje propagację i przekształcanie rys technologicznych,

obecnych w strukturze materiału jeszcze przed przyłożeniem obciążeń eksploatacyjnych, w makrorysy widoczne na powierzchni próbki. W ten sposób nastąpiła ekstrakcja defektów struktury zaczynu cementowego, bez nadmiernego pogarszania właściwości mechanicznych badanego materiału. Przedstawione parametry obciążania próbek temperaturą zostały dobrane na podstawie przeprowadzonych testów w różnych temperaturach i o różnym czasie trwania obciążenia, w ramach badań wstępnych [41, 176] poprzedzających właściwy program badań.

4.2. Zakres badań własnych

4.2.1. Badanie wybranych właściwości mechanicznych

Badanie wytrzymałości na rozciąganie (f_{cf}) przeprowadzono w schemacie trójpunktowego zginania zgodnie z PN-EN 12390-5 [135]. Zbadano wytrzymałość na próbkach po 28 dniach dojrzewania (wyniki traktowano jako wartości wzorcowe (W)), oraz na próbkach po obciążeniu temperaturą i wystudzeniu ich do temperatury pokojowej (T). Przedstawione w pracy wyniki, dla każdej serii i wskaźnika w/s są średnią arytmetyczną otrzymaną z 6 próbek. Próbki w trakcie badania były ustawione w taki sposób, że powierzchnia betonowania była ustawiona prostopadle do kierunku przyłożonego obciążenia. Połówki beleczek powstałe po wykonaniu badania posłużyły do wykonania testu wytrzymałości na ściskanie. Badanie przeprowadzono wykorzystując prasę MTS 810 z głowicą 10 kN. Stanowisko badawcze pokazano na Rys. 4.6, a wytrzymałość na rozciąganie każdej próbki obliczono zgodnie z [135], wg wzoru:

$$f_{cf} = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot d_1 \cdot d_2^2} \quad (4.1)$$

gdzie:

f_{cf} – wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu [MPa],

F – siła obciążająca [N],

l – rozstaw wałków podpierających [mm],

d_1, d_2 – wymiary beleczki (szerokość i wysokość) [mm].

Badanie wytrzymałości na ściskanie (f_c) przeprowadzono zgodnie z PN-EN 12390-3 [134]. Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na rozciąganie, badanie wytrzymałości na ściskanie zostało przeprowadzone na próbkach po 28 dniach dojrzewania (W), oraz na próbkach po obciążeniu temperaturą i wystudzeniu ich do temperatury pokojowej (T). Przedstawione w pracy wyniki, dla każdej serii i wskaźnika w/s są średnią arytmetyczną otrzymaną z 12 pomiarów. Badanie wykonano w prasie CONTROLS Advantest 9, z wykorzystaniem ramienia o nacisku maksymalnym do 250 kN oraz nakładki do badania wytrzymałości na ściskanie na próbkach o wymiarach 40x40x40 mm. Schemat stanowiska badawczego

pokazano na Rys. 4.7. Próbki były ściskane w kierunku prostopadłym do kierunku formowania. Wytrzymałość na ściskanie obliczono zgodnie z [134], wg wzoru:

$$f_c = \frac{F}{A} \quad (4.2)$$

gdzie:

- f_c – wytrzymałość na ściskanie [MPa],
- F – siła niszcząca [N],
- A – powierzchnia docisku badanej próbki [mm²].



Rys. 4.6. Stanowisko badawcze do badania wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu [M. Szeląg]



Rys. 4.7. Stanowisko badawcze do badania wytrzymałości na ściskanie [M. Szląg]

4.2.2. Badanie wybranych właściwości fizycznych

Oznaczenie gęstości pozornej (D) stwardniałego zaczynu cementowego przeprowadzono zgodnie z PN-EN 12390-7 [136]. Ze względu na regularny kształt próbek (prostokątów) zostały one zmierzone suwmiarką w każdym z trzech kierunków, a następnie zważone na wadze laboratoryjnej. Na tej podstawie zgodnie z poniższym wzorem obliczono gęstość. Cechę fizyczną oznaczono zarówno na próbkach po 28 dniach dojrzewania (W), jak i na próbkach obciążonych temperaturą, po ostudzeniu ich do temperatury pokojowej (T). Przedstawione w pracy wyniki, dla każdej serii i wskaźnika w/s są średnią arytmetyczną otrzymaną z 6 próbek.

$$D = \frac{m}{V} \quad (4.3)$$

gdzie:

- D – gęstość objętościowa/pozorna [g/cm^3],
- m – masa próbki [g],
- V – objętość próbki [cm^3].

Oznaczenie skurczu liniowego (s) próbek przeprowadzono w aparacie Graf-Kaufmana. Metoda ta wymaga zamocowania w płaszczyznach czołowych beleczek (40x40 mm) specjalnych metalowych czopów. Zostały one zamocowane w momencie układania zaczynu cementowego w specjalnie do tego przeznaczonych formach. Skurcz określono po 3, 7, 14, 21 i 28 (W) dniach dojrzewania próbek, a także na próbkach po obciążeniu ich temperaturą, ostudzonych do

temperatury pokojowej (T). Pierwszy pomiar (bazowy) wykonano od razu po rozformowaniu beleczek (po 24 godzinach od chwili ułożenia zaczynu). Stanowisko pomiarowe przedstawiono na Rys. 4.8. Przedstawione w pracy wyniki, dla każdej serii i wskaźnika w/s są średnią arytmetyczną otrzymaną z 6 pomiarów. Skurcz liniowy obliczono wg wzoru:

$$s_i = \frac{l_1 - l_i}{0,16} \quad (4.4)$$

gdzie:

- s_i – skurcz liniowy w i -tym dniu dojrzewania próbki [mm/m],
- l_1 – różnica długości beleczki od razu po rozformowaniu w stosunku do wzorca [mm],
- l_i – różnica długości beleczki mierzonej w stosunku do wzorca, w i -tym dniu dojrzewania próbki [mm].



Rys. 4.8. Stanowisko badawcze do oznaczania skurczu liniowego próbek zaczynu cementowego [M. Szelağ]

4.2.3. Badanie spękań termicznych z wykorzystaniem analizy obrazu

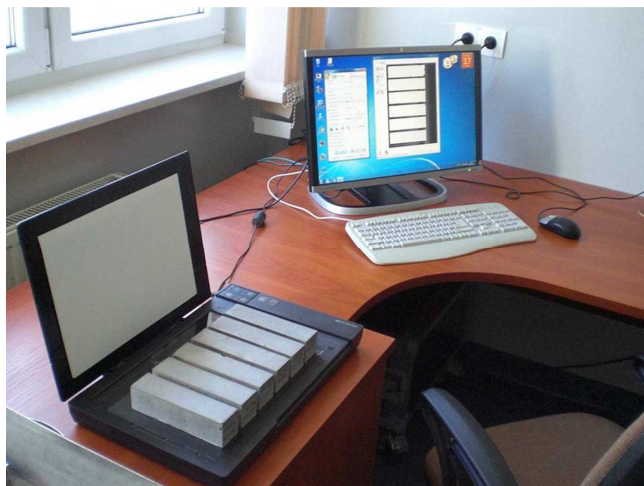
W celu uzyskania do analizy obrazu spękań powierzchni próbek zaczynu cementowego wykonano ich skanowanie z wykorzystaniem skanera optycznego EPSON Perfection V33, z oprogramowaniem towarzyszącym – EPSON Scan. Powierzchnię próbek skanowano w 8-bitowej skali szarości, w rozdzielczości 2400 DPI, oraz z maską wyostrzającą na poziomie – wysoki. Skany zapisano w formacie TIF, ponieważ ten format zapisu wykorzystuje bezstratną kompresję

danych – na obrazie nie występują szумы i rozmycia spowodowane kompresją, jak ma to miejsce w przypadku np. formatu JPG. Stanowisko badawcze zostało pokazane na Rys. 4.9. W przypadku próbek przeznaczonych do pomiarów parametrów stereologicznych skanowana była tylko jedna powierzchnia każdej próbki – powierzchnia dolna w aspekcie orientacji próbek w formach. W trakcie obciążania próbek temperaturą powierzchnia przeznaczona do skanowania skierowana była ku górze, w taki sposób aby jedynie rozgrzane powietrze w piecu miało kontakt z tą powierzchnią.

Skanowanie w tak wysokiej rozdzielczości (2400 DPI) było warunkowane uzyskaniem jak najbardziej szczegółowego obrazu powierzchni próbki. Tym samym na 1 mm skanowanej powierzchni przypadało 94,488 pixela, co pozwoliło na pozytywne zidentyfikowanie rysy o grubości już 2-3 pixeli, czyli o rozwarości od około 0,021 mm. Wykrycie rysy o takiej rozwarości należy uznać za dobry wynik zwłaszcza kiedy podczas skanowania nie zastosowano żadnej optyki powiększającej, a rysy o takiej szerokości nie są widoczne gołym okiem.

W celu ilościowego opisu powierzchniowej struktury spękań zaproponowano pomiar i wykorzystanie trzech parametrów stereologicznych. Są to parametry lokalne (statystyczne) o charakterze metrycznym:

- $\bar{A} - (A_{sr})$ średnia powierzchnia klastra – parametr przestrzeni $R^{(2)}$,
- $\bar{L} - (L_{sr})$ średni obwód klastra – parametr przestrzeni $R^{(2)}$,
- $\bar{I} - (I_{sr})$ średnia szerokość rozwarcia rysy – parametr przestrzeni $R^{(1)}$.



Rys. 4.9. Stanowisko badawcze do skanowania powierzchni próbek zaczynu cementowego [M. Szelaąg]

Analizę obrazu (obróbkę graficzną i pomiar parametrów stereologicznych) przeprowadzono z wykorzystaniem darmowego oprogramowania typu „open-

source” – ImageJ v.1.50d, który został opracowany przez naukowców z National Institutes of Health, USA. Na podstawie własnych prób i testów opracowano procedury pomiaru wykorzystanych w badaniach parametrów stereologicznych, które zostały przedstawione poniżej.

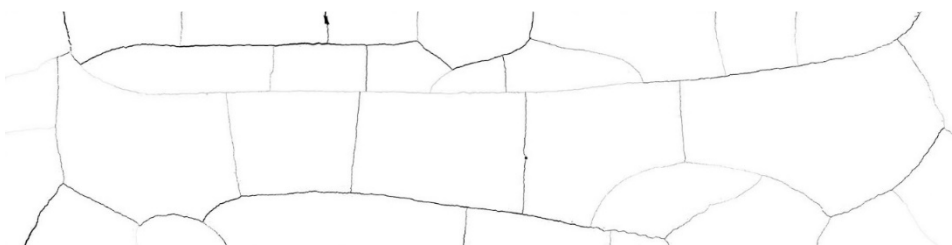
Procedura pomiaru \bar{A} i \bar{L} w ImageJ

1. Otworzenie skanu (*File > Open*) - Rys. 4.10.
2. Ustawienie skali obrazu (*Analyze > Set Scale*) – w celu poprawnego określania pól powierzchni i obwodów klastrów należy w programie wprowadzić wartość rozdzielczości skanowania.
3. Obrócenie obrazu w celu ustawienia osi podłużnej próbki poziomo na ekranie (*Image > Transform > Rotate*) – może się zdarzyć, że próbka nie została ustawiona na skanerze równolegle do trawersy skanującej, tylko pod niewielkim kątem – ułatwia to dalszą pracę z obrazem.
4. Zaznaczenie obszaru, który będzie podlegał pomiarowi o wymiarach 157 x 38,5 mm na powierzchni próbki (*Edit > Selection > Specify*) – wynikało to z konieczności ustalenia stałego, analizowanego pola powierzchni dla każdej próbki ponieważ w wyniku nagłego obciążenia podwyższoną temperaturą zaczyn cementowy podlegał deformacjom objętościowym.
5. Przycięcie obrazu do wymiaru 157 x 38,5 mm (*Image > Crop*).
6. Skontrastowanie obrazu (*Image > Adjust > Brightness/Contrast* lub *Image > Adjust > Window/Level*) – w celu „wyeksponowania” graficznego linii tworzących rysy w stosunku do powierzchni klastrów - Rys. 4.11.
7. Stworzenie maski ze skontrastowanego obrazu (*Image > Overlay > Add Image*), następnie dodanie maski do *ROI Manager* (*Image > Overlay > To ROI Manager*) – maska na dalszym etapie może być stosowana jako podkład o zadanym prześwicie (w *ROI Manager: Properties > Opacity*).
8. Stworzenie obrazu binarnego (*Process > Binary > Make binary*) – tworzony jest czarno-biały obraz powierzchni próbki. Rysy widoczne są wtedy jako czarne (0 na histogramie), a powierzchnia klastrów widoczna jest jako biała (255 na histogramie).
9. Usunięcie ewentualnie występujących nieciągłości w liniach tworzących rysy (z paska narzędzi: *Brush* o wielkości równej 2 px, o wartości gradientu odpowiadającym gradientowi rysy - 0) – w celu ułatwienia pracy można zastosować podkład ze stworzonej wcześniej maski (w *ROI Manager: zaznaczyć Show All*).
10. Usunięcie szumów powstałych na powierzchni klastrów (z paska narzędzi: *Brush* o dowolnej wielkości, o wartości gradientu odpowiadającym gradientowi powierzchni klastra – 255).
11. Zaznaczenie wielkości, które mają zostać zmierzone – czyli pole powierzchni i obwód klastra (*Analyze > Set Measurements > zaznaczyć opcje: Area, Perimeter*).

12. Odwrócenie kolorów na obrazie (*Edit > Invert*) – jest to wymagane w celu poprawnej identyfikacji powierzchni klastrow przez moduł zliczający, który analizuje tylko obszary o wartości gradientu równym 0 (badany obiekt jest czarny, tło jest koloru białego) - Rys. 4.12.
13. Automatyczny pomiar pola powierzchni i obwodu każdego klastra występującego na powierzchni próbki za pomocą modułu zliczającego *Analyze Particles* (*Analyze > Analyze Particles*) – w ustawieniach modułu należy zdefiniować: *size [mm²] – 2 –infinity*, *show: Overlay* (tworzy się obraz z pokazanymi numerami identyfikacyjnymi, które zostały przypisane do każdego z klastrow). Pole powierzchni i obwód klastra wraz z jego numerem identyfikacyjnym generowane są do pliku tekstowego – w tym celu w ustawieniach modułu należy dodatkowo zaznaczyć opcję *display results* - Rys. 4.13.
14. Obliczenie wartości średnich z pomiarów \bar{A} i \bar{L} , np. przy wykorzystaniu arkusza Microsoft Excel.



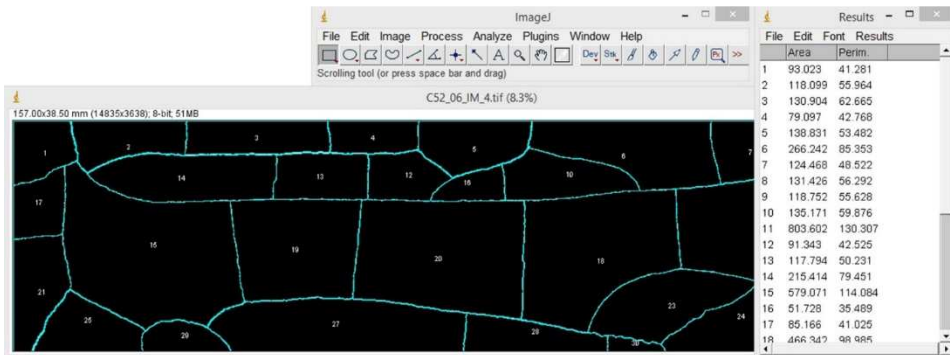
Rys. 4.10. Przykładowy, pierwotny obraz (przed obróbką graficzną) zeskanowanej powierzchni próbki [opracowanie własne]



Rys. 4.11. Skontrastowany i przycięty obraz zeskanowanej powierzchni próbki [opracowanie własne]



Rys. 4.12. Obraz zeskanowanej powierzchni próbki przygotowany do wykonania pomiaru \bar{A} i \bar{L} [opracowanie własne]



Rys. 4.13. Obraz zeskanowanej powierzchni próbki po przeprowadzeniu pomiarów \bar{A} i \bar{L} za pomocą modułu *Analyze Particles* oraz wygenerowana tablica z wynikami [opracowanie własne]

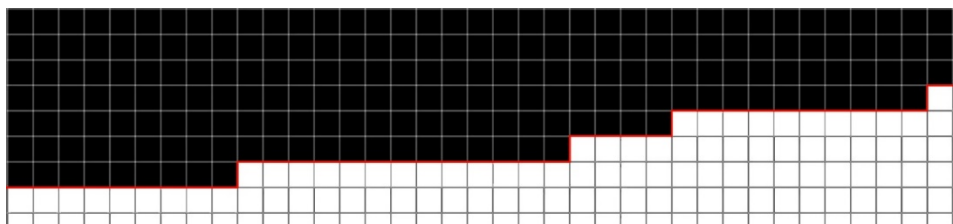
Zasada działania modułu *Analyze Particles* [37]

Moduł *Analyze Particles* zlicza i wykonuje pomiary na obrazie binarnym lub progowanym. Analiza jest przeprowadzana na obszarze ograniczonym polem zaznaczenia lub na całym obrazie jeżeli zaznaczenie nie występuje. Zasada działania opiera się na skanowaniu całego obrazu lub zaznaczonego obszaru do momentu kiedy zostanie napotkana krawędź obiektu. Następnie obiekt jest zaznaczany za pomocą narzędzia *Wand Tool* i mierzony przy wykorzystaniu komendy *Measure*. Obiekt po zmierzeniu jest wypełniany tak aby był „niewidoczny” dla programu i skanowanie zostaje wznowione, aż do momentu kiedy zostanie przeskanowany cały obraz lub obszar zaznaczenia.

Narzędzie *Wand Tool* tworzy zaznaczenie poprzez śledzenie obiektów w takim samym kolorze (obiekt identyfikowany jest jako obszar o jednakowej wartości barwy). Aby obiekt został prześladowany należy kliknąć w jego obszar na obrazie. Program skanuje każdy pixel na prawo od miejsca kliknięcia aż napotka krawędź

(pixel o innej wartości koloru niż barwa obiektu). W momencie kiedy zostaje znaleziona krawędź obiektu program podąża wzdłuż niej, aż do momentu kiedy dotrze do punktu startowego jednocześnie tworząc wektorową linię krawędziową (Rys. 4.14), która jest jednocześnie krawędzią zaznaczenia. W ten sposób zostaje zidentyfikowany cały obszar obiektu, który jest ograniczony jego krawędzią.

Komenda *Measure* na podstawie zaznaczenia, oblicza i wyświetla tablicę z wynikami dla zaznaczonego obiektu lub grupy obiektów. Możliwych jest do obliczenia 18 różnych parametrów geometrycznych obiektu, w tym wykorzystywane w pracy – pole powierzchni i obwód obiektu. Pole powierzchni obiektu może zostać przedstawione w postaci ilości pixeli lub w zdefiniowanej przez użytkownika jednostce (np.: [mm²] – znając rozdzielczość skanowania). Obwód obiektu stanowi długość wektorowej linii krawędziowej, a przy znajomości rozdzielczości skanowania można go wyrazić np.: w [mm].

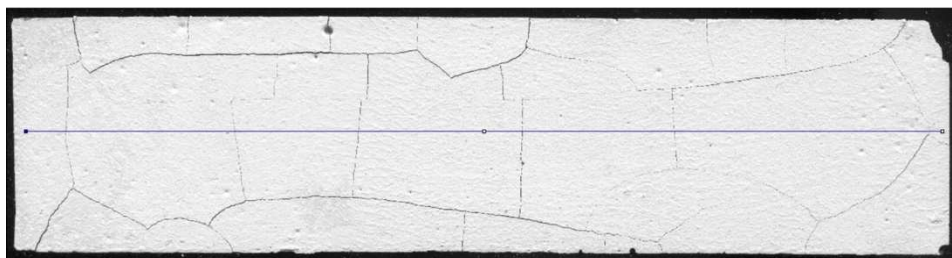


Rys. 4.14. Wektorowa linia krawędziowa (kolorem czerwonym) na styku sąsiadujących ze sobą pixeli należących do klastra (w kolorze czarnym) i rysy (w kolorze białym) [opracowanie własne]

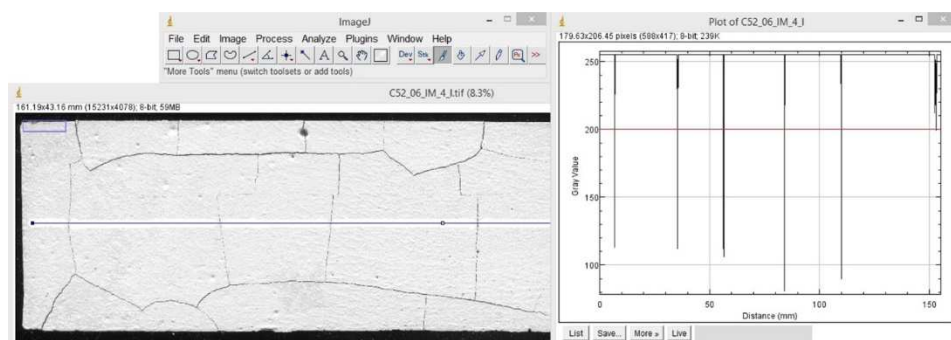
Procedura pomiaru \bar{l} w ImageJ i Microsoft Excel

1. Otworzenie skanu (*File > Open*).
2. Ustawienie skali obrazu (*Analyze > Set Scale*) – w celu poprawnego określenia szerokości rozwarcia rysy należy w programie wprowadzić wartość rozdzielczości skanowania.
3. Obrócenie obrazu w celu ustawienia osi podłużnej próbki poziomo na ekranie (*Image > Transform > Rotate*) – może się zdarzyć, że próbka nie została ustawiona na skanerze równoległe do trawersy skanującej, tylko pod niewielkim kątem – ułatwia to dalszą pracę z obrazem.
4. Stworzenie linii równoległej (sieczonej testowej) do osi podłużnej belki, w połowie wysokości belki (z paska narzędzi: *Straight line* – tyczenie linii z wciśniętym klawiszem *Shift* tworzy pionową lub poziomą linię) - Rys. 4.15.
5. Używając powiększenia obrazu należy sprawdzić czy stworzona sieczna testowa nie przecina żadnej rysy o kącie nachylenia mniejszym niż około 45° do linii. Jeżeli jednak taka sytuacja wystąpi należy dokonać korekty położenia

- linii w pionie, ale w taki sposób aby sieczna testowa nie znajdowała się w odległości większej niż 5 mm od góry lub od dołu osi podłużnej beleczki.
6. Usunięcie szumów pomiędzy rysami na długości siecznej testowej (z paska narzędzi: *Brush*) – może się zdarzyć, że w miejscu w którym przebiega sieczna testowa na powierzchni próbki występuje przebarwienie, które może zostać omylnie zinterpretowane jako rysa na etapie dalszej analizy.



Rys. 4.15. Obraz zeskanowanej powierzchni próbki z naniesioną sieczną testową [opracowanie własne]



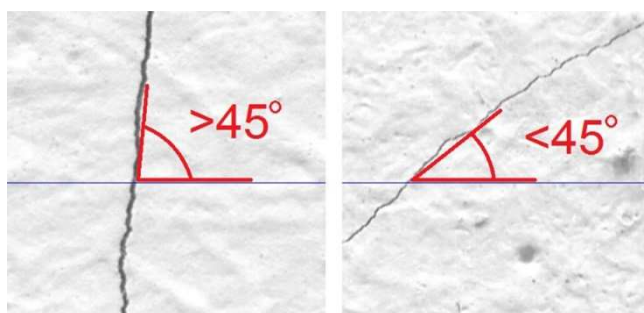
Rys. 4.16. Obraz zeskanowanej powierzchni próbki z wygenerowanym wykresem przedstawiającym wartość barwy pixeli znajdujących się na siecznej testowej [opracowanie własne]

7. Stworzenie wykresu przedstawiającego wartość barwy pixeli znajdujących się na siecznej testowej w funkcji jej długości (*Analyze > Plot Profile*) – wartość barwy jest tożsama z trybem obrazu uzyskanym na drodze skanowania (w tym przypadku jest to obraz monochromatyczny – 8-bitowa skala szarości). Domyślnie sieczna testowa ma grubość równą 1 px - Rys. 4.16.
8. Policzenie ile rys jest przeciętych przez sieczną testową – za rysy uznano pixele o wartości barwy mniejszej od 200.
9. Wyeksportowanie danych liczbowych z wykresu do pliku tekstowego (w okienku wykresu: *List*).

10. Zliczenie ilości pixeli, których wartość jest poniżej 200 – import pliku tekstowego do arkusza Microsoft Excel i zastosowanie funkcji warunkowej (*Licz.jeżeli*).
11. Obliczenie \bar{I} jako ilorazu ilości pixeli interpretowanych jako rysy do łącznej ich ilości. Średnią szerokość rozwarcia rysy można przedstawić w jednostce [px/rysę] lub [mm/rysę].

Mierzona w pracy szerokość rozwarcia rysy nie jest tą wartością w ujęciu klasycznym - czyli mierzona prostopadle do krawędzi rysy. Natomiast otrzymana wartość jest mierzona wzdłuż osi podłużnej próbki, co skutkuje tym, że niektóre rysy mogą przecinać sieczną testową pod kątem, ale nie mniejszym niż 45° . Autor zastosował takie ograniczenie aby nie mierzyć rozwarości rys, które są prawie równoległe do siecznej testowej. W wyniku zastosowanej procedury pomiaru szerokość rozwarcia takiej rysy mogłaby być niekiedy wielokrotnością wartości uzyskanej z pomiaru w sposób klasyczny. Dokonywanie pomiaru na takich rysach mogłoby znacząco zawyżać końcowy wynik. Omawiana sytuacja została przedstawiona na Rys. 4.17.

Badane próbki w trakcie obciążania podwyższoną temperaturą, a później studzenia rysowały się formując klastry, których ilość na powierzchni poszczególnych próbek była zróżnicowana w zależności od zmiennych technologicznych (wskaźnik w/s , zastosowany dodatek, itp.) W związku z tym przedstawione w pracy wyniki \bar{A} , \bar{L} i \bar{I} , dla każdego wskaźnika w/s , w ramach każdej serii są średnią arytmetyczną otrzymaną z pomiarów wykonanych na 4 próbkach (12 próbek dla całej serii). Natomiast wynik dla pojedynczej próbki jest średnią wartością dla całej populacji klastrów/rys występujących na jej powierzchni.



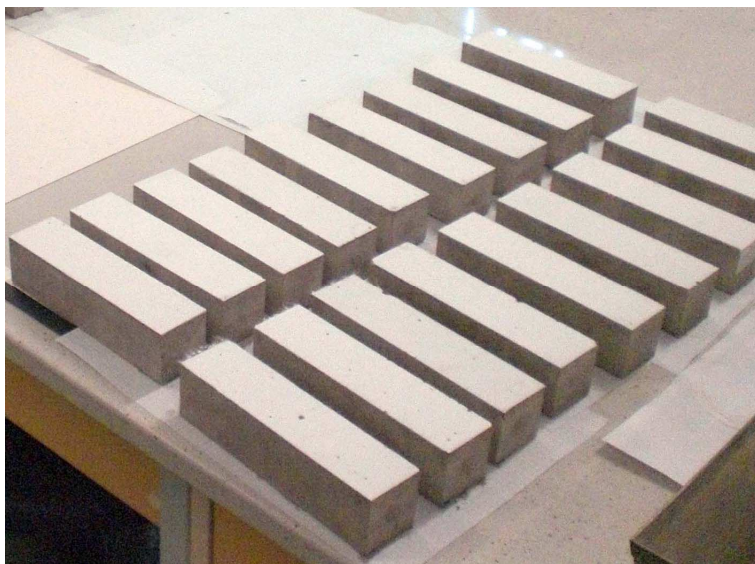
Rys. 4.17. Nachylenie rysy w stosunku do siecznej testowej pod kątem większym (po lewej) i mniejszym (po prawej) niż 45° [opracowanie własne]

Preparatyka próbki przed skanowaniem

W celu ułatwienia analizy obrazu powierzchnię próbki można poddać wstępnej preparatyce. Zabieg ten w znacznej większości badań opisanych w literaturze był

wykonywany aby wyeksponować badaną fazę w stosunku do otaczających elementów materiału, w celu przeprowadzenia w sprawny i szybki sposób analizy obrazu. Niekiedy zabiegi przygotowujące próbkę do skanowania są skomplikowane pod względem technologicznym co uniemożliwia później przeniesienie takiej metody z laboratorium na elementy pracujące pod wpływem obciążeń środowiskowych, znajdujące się w rzeczywistych konstrukcjach (patrz rozdział 3.4.4).

Barwa zaczynu cementowego przybiera odcień szarości. W głównej mierze odcień zaczynu cementowego może zmieniać się wraz z ilością i rodzajem zastosowanego dodatku. Porównując do próbek klasycznego zaczynu cementowego zauważono, że próbki z metakaolinitem miały odcień jaśniejszy, próbki z mikrokrzemionką i nanorurkami węglowymi – odcień ciemniejszy. Obserwując próbki z włóknami polipropylenowymi nie zauważono różnicy w odcieniu w stosunku do próbek zaczynu cementowego bez dodatków. Nie zauważono także zróżnicowania w barwie pomiędzy próbkami pod kątem zastosowanego cementu (CEM I 42,5R i CEM I 52,5R).

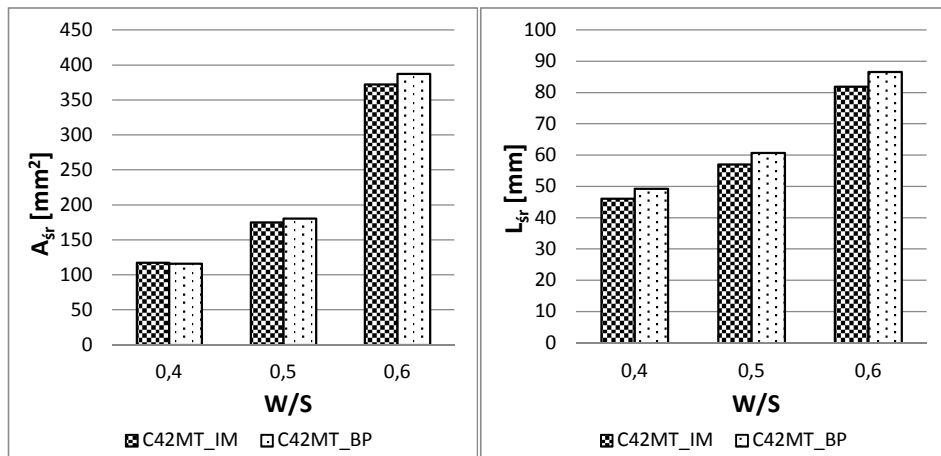


Rys. 4.18. Skanowana powierzchnia próbek po naniesieniu cienkowarstwowej powłoki akrylowej koloru białego [M. Szela]

Proces analizy obrazu niezmodyfikowanej powierzchni próbki przysparza wielu trudności w prawidłowym odseparowaniu rys od pozostałej powierzchni próbki (rysy są ciemno-szare lub czarne, pozostałe obszary na próbce są szare). Z powodu niezadawalającego skontrastowania rys w stosunku do powierzchni klastrów obróbka graficzna i proces analizy obrazu staje się bardzo czasochłonny. Dodatkowo może wystąpić ryzyko, że elementy badanej fazy

mogą zostać omyłkowo usunięte na drodze obróbki obrazu, co skutkuje w mniejszym lub większym stopniu błędnym wynikiem analizy. Tym samym autor zdecydował się na wykonanie preparatyki próbki w celu uzyskania większego kontrastu pomiędzy rysą, a klastrami jeszcze przed skanowaniem. Dodatkowo celem było zastosowanie takich środków aby w taki sposób można było przygotować powierzchnię elementu pracującego w rzeczywistej konstrukcji, nie tylko w warunkach laboratoryjnych. Tym samym zdecydowano się na zastosowanie cienkowarstwowej powłoki akrylowej (Rys. 4.18) w kolorze białym na badanej powierzchni próbki. Powłoka została wykonana za pomocą metody malarskiej, z wykorzystaniem wałka. Po wyschnięciu powłoki, stworzona biała powierzchnia klastrów była w dużym kontraście w porównaniu do rys powstałych na drodze obciążenia temperaturą, co znacznie usprawniło proces dalszej obróbki skanów. Dodatkowo za zastosowaniem takiej metody preparatyki przemawia fakt, że znaczna większość elementów cementowych w konstrukcjach inżynierskich jest wykonana powłoką malarską, głównie w celach estetycznych.

W przypadku zastosowania cienkowarstwowej powłoki na całej skanowanej powierzchni próbki istotnym jest zbadanie czy w wyniku oddziaływania podwyższonej temperatury powłoka rysuje się niezależnie od próbki, czy powstałe rysy na powłoce odzwierciedlają strukturę rys na rzeczywistej powierzchni próbki. W tym celu wykonano dodatkowe próbki jednej z serii (C42MT) i poddano je procedurze pomiaru \bar{A} i \bar{L} , ale przed obciążeniem termicznym próbki nie zostały poddane preparatyce powierzchni (próbki oznaczone symbolem BP). Zaowocowało to tym, że analizowana była rzeczywista powierzchnia próbki. Następnie uzyskane wyniki porównano z wynikami otrzymanymi na próbkach tej samej serii ale poddanych preparatyce - Rys. 4.19.



Rys. 4.19. Otrzymane wyniki \bar{A} (po lewej) i \bar{L} (po prawej) próbek poddanych preparatyce (IM) i próbek nie poddanych preparatyce (BP) serii C42MT [opracowanie własne]

Otrzymane wyniki \bar{A} dla próbek poddanych preparatyce różnią się od wyników próbek gdzie powierzchnia nie była wstępnie przygotowywana odpowiednio o 1,2% dla $w/s = 0,4$; 3,0% dla $w/s = 0,5$; 3,9% dla $w/s = 0,6$. Odpowiednio otrzymane wyniki \bar{L} różnią się o 6,4% dla $w/s = 0,4$; 6,0% dla $w/s = 0,5$; 5,4% dla $w/s = 0,6$. Można uznać, że zastosowanie cienkowarstwowej powłoki nie wpływa na uzyskiwane wyniki ponieważ różnica pomiędzy wynikami \bar{A} jest mniejsza od 5%. Jednakże różnice wyników z pomiaru \bar{L} w niewielkim stopniu przekraczają ten próg – na występujące różnice może mieć wpływ inna rozdzielczość skanowania próbek BP (1200 DPI) niż próbek IM (2400 DPI). W celu potwierdzenia tezy, że cienkowarstwowa powłoka zastosowana na powierzchni próbki nie wpływa na otrzymywane wyniki parametrów stereologicznych zastosowano narzędzia analizy statystycznej.

Tabela 4.3. Wyniki testu Shapiro-Wilka [opracowanie własne]

		C42MT_IM			C42MT_BP		
w/s		0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6
Liczebność populacji		209	138	65	156	100	47
Liczebność próby losowej z populacji		156	100	47	-	-	-
Wyniki \bar{A}	p-wartość	$1,13 \cdot 10^{-8}$	$9,64 \cdot 10^{-10}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$2,14 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-10}$	$2,09 \cdot 10^{-3}$
	p-wartość $\leq \alpha$	tak	tak	tak	tak	tak	tak
Wyniki \bar{L}	p-wartość	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	0,04	0,13	$9,43 \cdot 10^{-5}$	0,33
	p-wartość $\leq \alpha$	tak	tak	tak	nie	tak	nie

W celu doboru odpowiedniego testu statystycznego służącego do wykazania czy otrzymane różnice pomiędzy pomiarami są istotne statystycznie sprawdzono podobieństwo rozkładu wyników \bar{A} i \bar{L} do rozkładu normalnego przeprowadzając test Shapiro-Wilka. Testowana jest hipoteza zerowa mówiąca o tym, że rozkład \bar{A} i \bar{L} jest zbliżony do normalnego. Z tego wynika, że istotny wynik testu świadczyć będzie o tym, że rozkład obserwowanych zmiennych nie jest podobny do rozkładu normalnego – hipoteza alternatywna. Test został przeprowadzony w programie Microsoft Excel z wykorzystaniem oficjalnego pakietu *Analysis ToolPak* oraz bezpłatnego dodatku *Real Statistics* [70]. Założono poziom istotności $\alpha = 0,05$. Test polega na obliczeniu statystyki W , a następnie *p-wartości*. Jeżeli *p-*

wartość $\leq \alpha$ następuje wtedy odrzucenie hipotezy zerowej o podobieństwie badanego rozkładu do rozkładu normalnego. Wyniki testu zostały przedstawione w Tabeli 4.3.

Populacja wyników podlegających analizie statystycznej była zróżnicowana pomiędzy próbkami C42MT_BP i C42MT_IM ponieważ dla pierwszej grupy zbadanych zostało łącznie 9 próbek (po 3 dla każdego w/s), a dla drugiej 12 próbek (po 4 dla każdego w/s). W przypadku porównawczych testów statystycznych wynik jest bardziej obiektywny jeżeli porównywane grupy mają taką samą lub zbliżoną liczebność. Tym samym przy wykorzystaniu funkcji *Próbkowanie* dostępnego w pakiecie *Analysis ToolPak*, w sposób losowy dobrano próby z populacji wyników otrzymanych dla C42MT_IM w taki sposób aby liczebność porównywanych w dalszej analizie grup była taka sama.

Analizując wyniki testu Shapiro-Wilka zauważono, że w 10 z 12 grup wyników został spełniony warunek $p\text{-wartość} \leq \alpha$, tym samym odrzucono hipotezę zerową i za prawdziwą uznano hipotezę alternatywną - rozkład poszczególnych grup wyników nie wykazuje cech podobieństwa do rozkładu normalnego.

Tabela 4.4. Wyniki testu U Manna-Whitneya [opracowanie własne]

Parametr	C42MT_IM v C42MT_BP					
	\bar{A}			\bar{L}		
w/s	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6
U	11172	4815	1026	10893	4728	1028
U_{crit} (test dwustronny)	10605	4197	844	10605	4197	844
$U \leq U_{crit}$	nie	nie	nie	nie	nie	nie

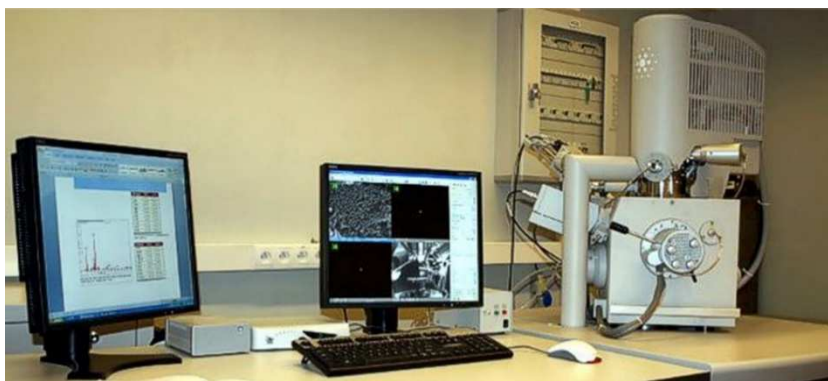
W celu sprawdzenia czy pomiędzy odpowiednimi grupami wyników występują istotne statystycznie różnice zastosowano jeden z najbardziej popularnych nieparametrycznych testów zmienności – test U Manna-Whitneya dla prób niezależnych (nie wymaga normalności rozkładu, co jest konieczne w przypadku np.: testu t-Studenta dla prób niezależnych). Testowana jest hipoteza zerowa mówiąca o tym, że próby pochodzą z jednej populacji – nie występują istotne statystycznie różnice pomiędzy testowanymi grupami. Hipotezą alternatywną jest fakt, że próby pochodzą z różnych populacji. Podobnie jak wyżej test U Manna-Whitneya został przeprowadzony w Microsoft Excel z oficjalnym dodatkiem *Analysis ToolPak* i bezpłatnym dodatkiem *Real Statistics* [70]. Założono poziom istotności $\alpha = 0,05$. Test polega na rangowaniu wyników, dalej na obliczeniu statystyki U , a następnie porównaniu jej z wartością statystyki U_{crit} . Jeżeli $U \leq U_{crit}$ następuje wtedy odrzucenie hipotezy zerowej. Wyniki testu zostały przedstawione w Tabeli 4.4.

Na podstawie otrzymanych wyników testu każdej porównywanej grupy nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej w związku z czym przyjęto jej prawdziwość. Tym samym w analizowanym przypadku oznacza to tyle, że zastosowana powłoka cienkowarstwowa może być stosowana, ponieważ nie wpływa istotnie na poprawność uzyskiwanych wyników. Rysy powstałe na powłoce pokrywają się z rysami powstałymi na rzeczywistej powierzchni próbki – nie występują istotne statystycznie różnice w wynikach \bar{A} i \bar{L} pomiędzy próbkami poddanymi i niepoddanymi preparatyce.

4.2.4. Badanie mikrostruktury z wykorzystaniem SEM

Analizę lokalnej mikrostruktury modyfikowanych zaczynów cementowych wykonano na podstawie obrazów uzyskanych ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) – Quanta Feg 250 firmy FEI-SEM. Badaniom poddano pięć próbek, które zostały wcześniej obciążone podwyższoną temperaturą:

- C52_04_IM (T),
- C52MT_04_IM (T),
- C52MK_04_IM (T),
- C52PP_04_IM (T),
- C52CNT_04_IM (T).



Rys. 4.20. Stanowisko badawcze do analizy mikrostruktury – SEM-EDS [73]

Badanie zostało przeprowadzone po 28 dniach dojrzewania, po ostygnięciu próbek modyfikowanych zaczynów cementowych do temperatury pokojowej. Zdjęcia zostały wykonane w trybie wysokiej próżni w powiększeniach od 100x do 200000x. Stanowisko badawcze pokazano na Rys. 4.20. Na tych samych próbkach została wykonana także mikroanaliza rentgenowska EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), która pozwoliła na identyfikację pierwiastków chemicznych wchodzących w skład badanego materiału.

5. Wyniki badań i ich analiza

5.1. Wyniki badań wybranych właściwości mechanicznych

5.1.1. Wytrzymałość na ściskanie

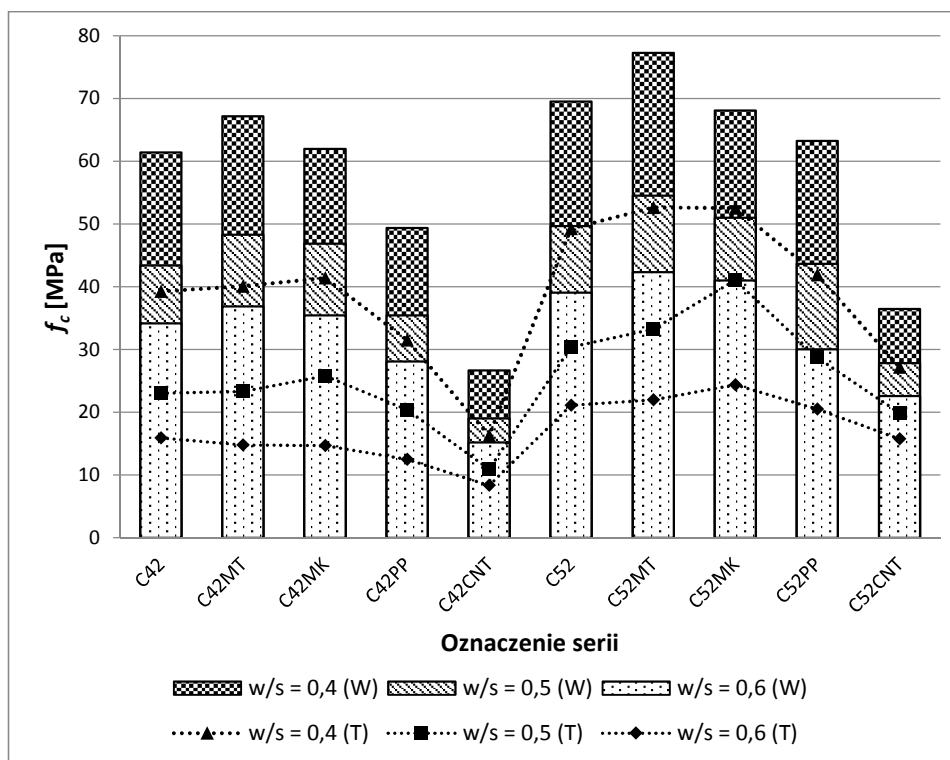
W Tabeli 5.1 zestawiono otrzymane średnie wartości wytrzymałości na ściskanie f_c modyfikowanych zaczynów cementowych. Graficzna ilustracja charakterystyki mechanicznej, zarówno dla próbek wzorcowych (W) jak i dla próbek po obciążeniu temperaturą i wystudzeniu ich do temperatury pokojowej (T), została pokazana na Rys. 5.1.

Tabela 5.1. Średnia wytrzymałość na ściskanie f_c badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych – wyniki dla próbek wzorcowych (W) i dla próbek po oddziaływaniu podwyższonej temperatury (T) [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	$f_c (W)$ [MPa], $w/s =$			$f_c (T)$ [MPa], $w/s =$			Spadek f_c [%], $w/s =$		
	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6
C42	61,40	43,43	34,17	39,26	23,08	15,90	36,06	46,86	53,47
C42MT	67,18	48,32	36,89	40,11	23,30	14,79	40,29	51,78	59,91
C42MK	61,97	46,88	35,47	41,45	25,80	14,70	33,12	44,96	58,56
C42PP	49,39	35,45	28,14	31,51	20,42	12,52	36,20	42,41	55,51
C42CNT	26,70	19,02	15,22	16,28	10,94	8,35	39,01	42,47	45,14
C52	69,52	49,67	39,10	49,29	30,42	21,13	29,10	38,77	45,96
C52MT	77,26	54,56	42,34	52,66	33,25	22,01	31,84	39,05	48,03
C52MK	68,13	50,99	41,01	52,54	41,07	24,40	22,88	19,45	40,51
C52PP	63,28	43,66	30,06	41,93	28,71	20,49	33,74	34,23	31,82
C52CNT	36,49	27,87	22,62	27,21	19,92	15,78	25,44	28,54	30,26

Wśród wszystkich rozpatrywanych wskaźników w/s wyższe wartości wytrzymałości na ściskanie osiągnęły próbki wykonane z cementu o wyższej klasie – CEM I 52,5R. Zależność ta została zaobserwowana zarówno dla próbek wzorcowych (W), jak i dla próbek obciążonych temperaturą (T). Zaczyny cementowe wykonane z CEM I 52,5R i ewentualnych dodatków osiągnęły wartości większe od próbek na bazie CEM I 42,5R średnio o około: 20,6% - dla próbek o $w/s = 0,4$ (W) i 36,8% – dla $w/s = 0,4$ (T); 21,1% – dla $w/s = 0,5$ (W) i 51,3% – dla $w/s = 0,5$ (T); 20,0% – dla $w/s = 0,6$ (W) i 60,1% – dla $w/s = 0,6$ (T). Wzrost wytrzymałości na ściskanie był porównywalny pomiędzy próbkami wzorcowymi (W) – dla każdej grupy wskaźnika w/s . Natomiast analizując wyniki próbek po oddziaływaniu

podwyższonej temperatury (T) wzrost charakterystyki mechanicznej był wyraźnie większy wraz ze wzrostem wskaźnika w/s . Z przedstawionych danych wynika, że zastosowanie cementu o lepszych właściwościach (CEM I 52,5R) zwiększa odporność zaczynu cementowego na oddziaływanie szoku termicznego tym bardziej, im większy jest wskaźnik w/s .



Rys. 5.1. Wyniki średniej wytrzymałości na ściskanie f_c modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne]

Największą wytrzymałość na ściskanie wśród próbek wzorcowych (W) uzyskały próbki zawierające w swoim składzie metakaolinit (C52MT) – w obrębie każdego wskaźnika w/s , f_c (W) większe o 9,8% od C52; 7,9% od C52MK; 29,3% od C52PP; 98,2% od C52CNT). Podobne zależności zostały zaobserwowane w przypadku próbek wykonanych z CEM I 42,5R. Uzyskane wyniki są w sprzeczności w rezultatami osiągniętymi w pracy Larbi i Bijena [109], którzy nie zauważyli wzrostu f_c zaczynu cementowego z tym dodatkiem. Metakaolinit reaguje z wodorotlenkiem wapnia formując głównie fazy CSH, C_4AH_{13} i gehlenit. Obecność metakaolinitu w matrycy cementowej powoduje jej uszczelnienie poprzez

wypełnienie wolnych przestrzeni między ziarnami cementu i obniżenie porowatości zaczynu cementowego (działanie podobne jak w przypadku mikrokrzemionki). Fakty wymienione powyżej oraz redukcja ilości CH w zaczynie cementowym powoduje jego wzrost wytrzymałości na ściskanie.

W przypadku próbek zawierających w swoim składzie mikrokrzemionkę (C42MK i C52MK) wyniki są porównywalne z próbkami bez dodatków (odpowiednio C42 i C52). Wynika to z faktu, że zbyt duża ilość mikrokrzemionki może powodować zbyt szybkie pochłanianie wapna z matrycy cementowej – co może negatywnie wpłynąć na 28-dniową wytrzymałość zaczynu cementowego.

W przypadku próbek poddanych oddziaływaniu szokowi termicznemu (T) największe wytrzymałości na ściskanie osiągnęły próbki zawierająca w swoim składzie mikrokrzemionkę (C52MK) – $f_c(T)$ większe o 19,0% od C52; 11,4% od C52MT; 29,1% od C52PP; 84,7% od C52CNT. Podobne zależności zostały zaobserwowane dla próbek wykonanych z CEM I 42,5R.

Dodanie do zaczynu włókien polipropylenowych (C42PP i C52PP) spowodowało obniżenie charakterystyki wytrzymałościowej średnio o 16,6% dla próbek wzorcowych (W) i 12,7% dla próbek po oddziaływaniu podwyższonej temperatury (T) - w porównaniu do próbek klasycznego zaczynu cementowego (C42, C52). Spowodowane jest to faktem, że włókna polipropylenowe powodują nieciągłości w strukturze matrycy cementowej, co skutkuje spadkiem wypadkowej kohezji materiału w aspekcie jego ściskania.

Najniższe wartości wytrzymałości na ściskanie osiągnęły próbki, w których zastosowano nanorurki węglowe (C42CNT i C52CNT). Wartość f_c była średnio mniejsza o 50,3% (W) i 43,9% (T) od wartości f_c uzyskanych przez C42 i C52. Jest to spowodowane faktem, że próbki serii C42CNT i C52CNT cechowały się znacznie mniejszą gęstością pozorną w porównaniu do pozostałych próbek (patrz 5.2.1 niżej) – tym samym znacznie większą porowatością, co skutkuje spadkiem f_c . W trakcie wykonywania próbek tych dwóch serii zauważono, że po dodaniu do cementu wodnej dyspersji CNT w obecności SDS, w trakcie mieszania zaczynu ulegał on spienieniu – tym samym mieszanka już na etapie formowania próbek była dużo bardziej napowietrzona w porównaniu do próbek pozostałych serii. SDS jako surfaktant anionowy jest jednym ze składników detergentów oraz proszków do prania, i wykazuje cechy właściwe dla poroforów – substancji gazo- i pianotwórczych. Jako środek powierzchniowo czynny w trakcie sonifikacji SDS adsorbuje się na powierzchni CNT i zmniejsza napięcie powierzchniowe w styku z fazą wodną. Efektem tego procesu jest powstanie dyspersji CNT o dużym stopniu rozproszenia w objętości ośrodka rozpraszającego – w tym wypadku wody. Tak powstały roztwór ma większą lepkość w porównaniu do wody, więc po dodaniu cementu powstały zaczyn cementowy w trakcie mieszania może ulec w pewnym stopniu spienieniu.

Analizując wielkość spadku wytrzymałości na ściskanie (Tabela 5.1) po szoku termicznym próbek zauważono, że wraz ze wzrostem wskaźnika w/s wzrasta również względnie stopień degradacji materiału każdej badanej serii z wyjątkiem

C52MK. Dla próbek o $w/s = 0,4$ spadek wytrzymałości na ściskanie zawierał się w przedziale od 22,88% do 40,29%; dla $w/s = 0,5$ – od 19,45% do 51,78%, dla $w/s = 0,6$ – od 30,26% do 59,91%. Wyniki te potwierdzają ogólnie znaną prawidłowość, że matryca cementowa o wyższych parametrach wytrzymałościowych będzie bardziej odporna na działanie podwyższonych temperatur (także i szoku termicznego). Zaobserwowano, że spadki f_c są mniejsze dla próbek wykonanych z cementu wyższej klasy – CEM I 52,5R. Warto także zauważyć, że w grupie próbek o wskaźniku $w/s = 0,6$ najniższy spadek f_c wykazały próbki z dodatkiem CNT (C42CNT – w odniesieniu do serii, w których zastosowano CEM I 42,5R, C52CNT – w odniesieniu do serii, w których zastosowano CEM I 52,5R). W tym aspekcie może być widoczny pozytywny wpływ spowodowany zastosowaniem CNT. Nanorurki węglowe (dobrze rozproszone w matrycy cementowej) mogą tworzyć mostki pomiędzy hydratami, w nanoskali struktury materiału. Tym samym może to powodować zwiększenie wypadkowej spójności materiału poddanego szokowi termicznemu pomimo najmniejszych wartości f_c uzyskanych w badaniach przez próbki zawierające CNT.

Tabela 5.2. Wartości współczynników zmienności V wyników średniej wytrzymałości na ściskanie f_c , dla próbek wzorcowych (W) i dla próbek po oddziaływaniu podwyższonej temperatury (T) [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	V [%]					
	f_c (W)			f_c (T)		
	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6
C42	7,24	4,42	4,19	4,85	4,15	3,39
C42MT	5,49	3,44	1,71	2,43	4,65	3,42
C42MK	5,08	4,61	2,97	3,42	3,40	2,77
C42PP	1,67	2,85	3,66	2,79	3,22	3,70
C42CNT	6,18	8,48	6,32	7,32	9,00	6,86
C52	7,58	5,31	4,79	5,71	3,67	4,11
C52MT	4,14	3,76	2,30	3,62	4,76	3,31
C52MK	2,96	4,92	5,06	2,76	5,38	5,37
C52PP	3,37	6,13	4,65	1,87	4,73	7,90
C52CNT	6,27	6,49	5,22	7,11	7,09	9,81

W każdej badanej serii wartości współczynników zmienności (Tabela 5.2.) nie przekroczyły 10% - co za [199] interpretowane jest jako górny poziom nieistotności statystycznej. Dodatkowo w większości (w 37 przypadkach na 60) parametr

ten był mniejszy od 5%, co świadczy o bardzo małym zróżnicowaniu wyników f_c i wysokiej jakości przeprowadzonego pomiaru.

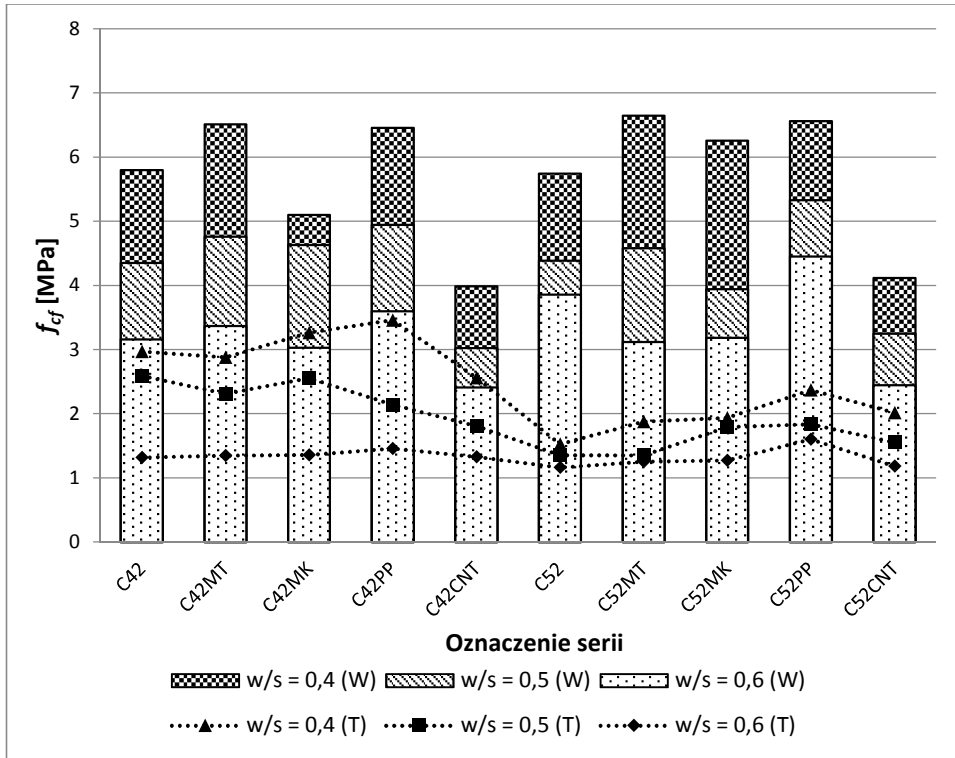
5.1.2. Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu

W Tabeli 5.3 zestawiono otrzymane średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu f_{cf} modyfikowanych zaczynów cementowych. Graficzna ilustracja charakterystyki mechanicznej, zarówno dla próbek wzorcowych (W) jak i dla próbek po obciążeniu temperaturą i wystudzeniu ich do temperatury pokojowej (T), została pokazana na Rys. 5.2.

Tabela 5.3. Średnia wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu f_{cf} badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych – wyniki dla próbek wzorcowych (W) i dla próbek po oddziaływaniu szoku termicznego (T) [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	$f_{cf}(W)$ [MPa], $w/s =$			$f_{cf}(T)$ [MPa], $w/s =$			Spadek f_{cf} [%], $w/s =$		
	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6
C42	5,80	4,35	3,16	2,97	2,59	1,32	48,80	40,41	58,17
C42MT	6,51	4,76	3,37	2,88	2,31	1,35	55,77	51,50	59,93
C42MK	5,10	4,63	3,03	3,26	2,55	1,36	36,06	44,85	55,10
C42PP	6,46	4,94	3,60	3,46	2,14	1,46	46,38	56,67	59,47
C42CNT	3,99	3,03	2,41	2,56	1,81	1,33	35,82	40,18	44,94
C52	5,74	4,39	3,86	1,53	1,35	1,16	73,41	69,16	69,86
C52MT	6,64	4,58	3,12	1,88	1,35	1,25	71,74	70,50	59,90
C52MK	6,26	3,94	3,19	1,94	1,79	1,27	69,07	54,59	60,08
C52PP	6,56	5,33	4,45	2,37	1,84	1,60	63,84	65,49	64,02
C52CNT	4,12	3,25	2,45	2,02	1,55	1,18	50,94	52,20	51,71

Największą wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu wśród próbek wzorcowych (W) uzyskały próbki zawierające dodatek włókien polipropylenowych (C42PP i C52PP) – w obrębie wskaźnika $w/s = 0,5$ i $0,6$. Dla wskaźnika $w/s = 0,4$ serie zawierające PP osiągnęły wartości f_{cf} zbliżone do próbek zawierających metakaolinit (MT). Próbki serii C42PP i C52PP osiągnęły wartości f_{cf} średnio większe o 15,0% od C42 i C52; 11,2% od C42MT i C52MT; 22,0% od C42MK i C52MK; 63,3% od C42CNT i C52CNT. Włókna polipropylenowe spajają matrycę cementową w aspekcie wytrzymałości na rozciąganie, co skutkuje koniecznością przyłożenia większej siły w celu przekroczenia stanu nośności.



Rys. 5.2. Wyniki średniej wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu f_{cf} modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne]

Porównując uzyskane wyniki wśród próbek wzorcowych (W) zawierających dodatki puzolanowe zauważono, że podobnie jak w przypadku f_c , próbki zawierające MT osiągnęły większe wartości f_{cf} od próbek z MK – średnio o 16,9% dla próbek o $w/s = 0,4$; 9,5% dla $w/s = 0,5$; 4,6% dla $w/s = 0,6$. Wraz ze wzrostem wskaźnika w/s maleje ilość cementu w objętości próbki, a tym samym także ilość dodatku puzolanowego zastosowanego jako substytut cementu – różnice między seriami malały wraz ze wzrostem wskaźnika w/s .

W przypadku próbek poddanych oddziaływaniu szokowi termicznemu (T) największą wartość f_{cf} w grupie próbek o wskaźniku $w/s = 0,4$ uzyskały próbki serii C42PP; dla $w/s = 0,5$ – C42; dla $w/s = 0,6$ – C52PP. Podobnie jak to miało miejsce wśród próbek wzorcowych (W) widoczny jest szczególnie pozytywny wpływ dodatku włókien polipropylenowych.

Zważywszy na najmniejszą gęstość pozorną zaczynu cementowego zawierającego CNT (patrz 5.2.1) należało się spodziewać, że wartości f_{cf} dla tych próbek będą najmniejsze spośród wszystkich serii. Wartość charakterystyki mechanicznej była średnio niższa o 29,4% od C42 i C52 dla próbek wzorcowych. Natomiast

po oddziaływaniu podwyższonej temperatury (T) szczególnie w grupie próbek zawierających CEM I 52,5 R, próbki C52CNT osiągnęły wartości f_{cf} większe o 16,2% od próbek bez dodatków (C52) i mniejsze tylko od C52PP. Tym samym stwierdzono, że dodatek nanorurek węglowych tworzy mechaniczne połączenia z produktami hydratacji cementu w nanostrukturze materiału i przekłada się na zwiększenie spójności zaczynu cementowego w aspekcie jego rozciągania. Jest to na tyle istotne, że przy zastosowanym sposobie aplikacji CNT do matrycy cementowej, w trakcie mieszania zaczynu uzyskano efekt jego spienienia – czyli znaczną redukcję masy kompozytu w porównaniu do próbek pozostałych serii.

Analizując wyniki f_{cf} wśród próbek wzorcowych (W) zauważono, że wyniki są zbliżone dla odpowiadających sobie receptur zawierających w swoim składzie CEM I 42,5R i CEM I 52,5R – wyniki są porównywalne w obrębie każdego wskaźnika w/s . Opisaną relacji nie zaobserwowano dla próbek poddanych oddziaływaniu szoku termicznego (T). Zaczyny cementowe wykonane z CEM I 52,5R i ewentualnych dodatków osiągnęły wartości f_{cf} mniejsze od próbek na bazie CEM I 42,5 średnio o około: 35,3% - dla próbek o $w/s = 0,4$ (T); 29,5% – dla $w/s = 0,5$ (T); 5,4% – dla $w/s = 0,6$ (T). Należy jednak zauważyć, że w przypadku $w/s = 0,6$ (T), dla serii C52PP wartość f_{cf} była o 9,9% większa niż dla C42PP. Spadek wartości charakterystyki mechanicznej po oddziaływaniu podwyższonej temperatury (T) malał wraz ze wzrostem wskaźnika w/s . Związane jest to ze zjawiskiem kruchości materiału cementowego.

Wraz ze wzrostem wytrzymałości na ściskanie kompozytu cementowego przeważnie wzrasta również kruchość tego materiału. Kruchość jako właściwość fizyczna materiału polega na jego pękaniu pod wpływem działających na jego strukturę sił zewnętrznych. Materiały które są kruche pochłaniają stosunkowo niewiele energii przed pęknięciem. Za [166] uznaje się kruchość matrycy cementowej jako jej stosunek wytrzymałości na rozciąganie (f_{cf}) do wytrzymałości na ściskanie (f_c). Wtedy kruchym materiałem jest taki, którego stosunek f_{cf}/f_c jest mniejszy od 0,125. Wśród próbek wzorcowych (W) w 8 na 10 serii największą kruchością (Tabela 5.4) cechowały się próbki o $w/s = 0,4$ – czyli te o największej wytrzymałości na ściskanie. Natomiast w przypadku próbek po szoku termicznym (T) już prawie we wszystkich seriach zauważono (9 na 10 serii), że te o najmniejszym w/s mają największą kruchość. Szczególnie widoczne jest, że po oddziaływaniu podwyższonej temperatury wyjątkowo podatne na wzrost kruchości są próbki wykonane z cementu o wyższej klasie (C52, C52MT, C52MK, C52PP, C52CNT) – zaobserwowano wzrost kruchości od 34,21% do 62,49% dla próbek o $w/s = 0,4$; od 33,11% do 51,59% dla próbek o $w/s = 0,5$; od 30,76% do 47,22% dla $w/s = 0,6$.

Najmniejszą kruchością cechowały się próbki ze zbrojeniem rozproszonym, w szczególności te z dodatkiem CNT. Najmniejszy wskaźnik kruchości osiągnęły próbki serii C42CNT – stosunek f_{cf}/f_c zarówno przed jak i po oddziaływaniu podwyższonej temperatury osiągnął wartości powyżej 0,125. W związku z tym za [166] zaczyn serii C42CNT należałoby uznać za materiał nie kruchy.

Tabela 5.4. Kruchość badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych wyrażona stosunkiem f_{ef}/f_c – wyniki dla próbek wzorcowych (W) i dla próbek po oddziaływaniu szoku termicznego (T) [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	$f_{ef}/f_c (W), w/s =$			$f_{ef}/f_c (T), w/s =$			Zmiana f_{ef}/f_c [%], $w/s =$		
	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6
C42	0,094	0,100	0,092	0,076	0,112	0,083	-19,93	12,12	-10,12
C42MT	0,097	0,099	0,091	0,072	0,099	0,091	-25,92	0,59	-0,06
C42MK	0,082	0,099	0,085	0,079	0,099	0,093	-4,40	0,20	8,36
C42PP	0,131	0,139	0,128	0,110	0,105	0,116	-15,96	-24,76	-8,88
C42CNT	0,149	0,159	0,158	0,157	0,165	0,159	5,24	3,98	0,34
C52	0,083	0,088	0,099	0,031	0,044	0,055	-62,49	-49,63	-44,22
C52MT	0,086	0,084	0,074	0,036	0,041	0,057	-58,53	-51,59	-22,85
C52MK	0,092	0,077	0,078	0,037	0,044	0,052	-59,90	-43,62	-32,90
C52PP	0,104	0,122	0,148	0,057	0,064	0,078	-45,42	-47,53	-47,22
C52CNT	0,113	0,117	0,108	0,074	0,078	0,075	-34,21	-33,11	-30,76

Tabela 5.5. Wartości współczynników zmienności V wyników średniej wytrzymałość na rozciąganie f_{ef} , dla próbek wzorcowych (W) i dla próbek po oddziaływaniu podwyższonej temperatury (T) [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	V [%]					
	$f_{ef}(W)$			$f_{ef}(T)$		
	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6
C42	3,52	8,06	7,44	7,98	7,99	2,16
C42MT	4,35	6,38	6,29	6,11	4,93	5,24
C42MK	2,63	6,87	2,41	4,62	4,49	7,40
C42PP	4,00	3,85	8,91	6,80	5,31	7,40
C42CNT	6,54	9,22	8,34	5,03	9,04	7,30
C52	8,46	4,64	7,19	8,57	8,15	5,90
C52MT	4,10	3,54	7,48	9,56	4,67	5,53
C52MK	1,99	5,51	3,94	7,38	5,59	6,82
C52PP	3,97	1,60	2,29	3,80	4,98	4,22
C52CNT	6,52	8,96	4,28	5,37	9,07	7,00

Analizując wielkość spadku wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu badanych próbek (Tabela 5.3) po oddziaływaniu podwyższonej temperatury nie zaobserwowano zależności tego parametru od wskaźnika w/s . Jednakże spadki f_{cf} są większe dla próbek wykonanych z cementu wyższej klasy – CEM I 52,5R (średnio o 28,9% od próbek na bazie CEM I 42,5R). Najmniejszy spadek f_{cf} po szoku termicznym osiągnęły próbki zawierające nanorurki węglowe – dla każdego wskaźnika w/s .

Podobnie jak w przypadku f_c , współczynniki zmienności (Tabela 5.5) wszystkich badanych serii, nie przekroczyły 10%. W 23 przypadkach na 60 parametr ten był mniejszy od 5%. Świadczy to o dużej wiarygodności wyników uzyskanych na drodze testu wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu modyfikowanych zaczynów cementowych.

5.2. Wyniki badań wybranych właściwości fizycznych

5.2.1. Gęstość pozorna

W Tabeli 5.6 zestawiono otrzymane średnie wartości gęstości pozornej D modyfikowanych zaczynów cementowych. Graficzną ilustrację charakterystyki fizycznej, dla próbek wzorcowych (W) jak i dla próbek po obciążeniu temperaturą i wystudzeniu ich do temperatury pokojowej (T), przedstawiono na Rys. 5.3.

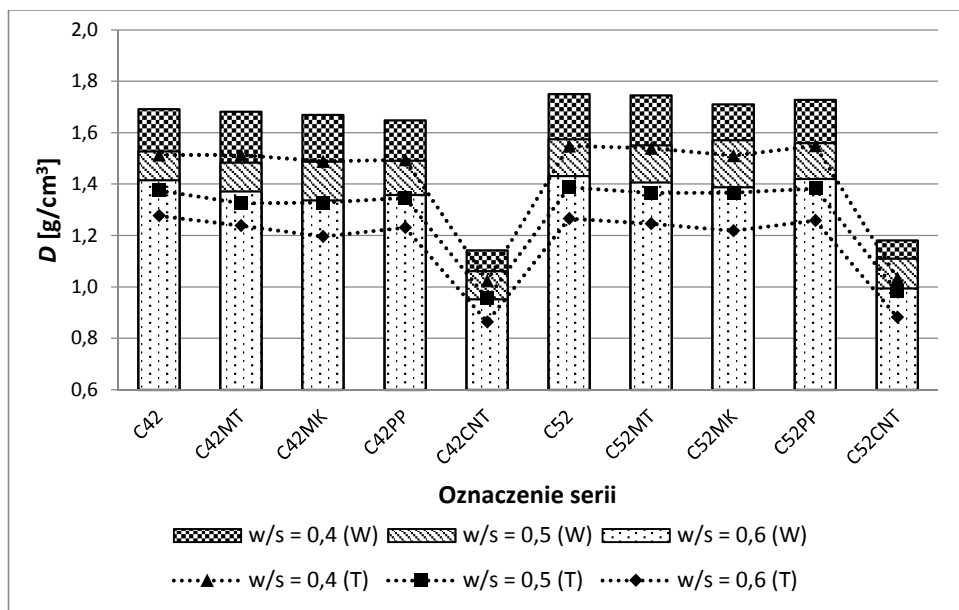
Gęstość pozorna badanych próbek zawierających cement CEM I 52,5R była średnio większa o 3,8% (W) i 1,9% (T) od próbek na bazie cementu CEM I 42,5R. Naturalnym był spadek gęstości modyfikowanych zaczynów cementowych po oddziaływaniu szoku termicznego – spadek D zawierał się w przedziale od około 9 do 13%. Jest to związane z odparowaniem wolnej wody zawartej w materiale. Natomiast nie zauważono wpływu wynikającego z zastosowania dodatków pucolanowych, zbrojenia rozproszonego czy wskaźnika w/s na wielkość spadku charakterystyki fizycznej po szoku termicznym.

Wraz ze wzrostem wskaźnika w/s malała gęstość zaczynów cementowych. Spowodowane to było zwiększaniem się zawartości wody w materiale i redukcją ilości cementu.

Zastosowanie metakaolinitu (C42MT i C52MT) i mikrokrzemionki (C42MK i C42MK) spowodowało niewielkie obniżenie gęstości pozornej – odpowiednio o 1,7% i 2,9%, w porównaniu do próbek klasycznego zaczynu cementowego (C42 i C52). Wynika to z faktu, że gęstość właściwa zastosowanych cementów wynosi około $3,1 \text{ g/cm}^3$, a dodatki pucolanowe użyte jako zamiennik cementu posiadają gęstości właściwe odpowiednio $2,6 \text{ g/cm}^3$ dla metakaolinitu i $2,25 \text{ g/cm}^3$ dla mikrokrzemionki.

Tabela 5.6. Średnia gęstość pozorną D badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych – wyniki dla próbek wzorcowych (W) i dla próbek po oddziaływaniu szoku termicznego (T) [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	$D (W)$ [MPa], $w/s =$			$D (T)$ [MPa], $w/s =$			Spadek D [%], $w/s =$		
	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6
C42	1,692	1,528	1,416	1,513	1,376	1,277	10,57	9,95	9,81
C42MT	1,682	1,484	1,372	1,514	1,325	1,238	10,00	10,72	9,72
C42MK	1,669	1,488	1,337	1,489	1,329	1,196	10,81	10,69	10,54
C42PP	1,648	1,491	1,358	1,496	1,347	1,231	9,22	9,68	9,39
C42CNT	1,143	1,062	0,952	1,025	0,956	0,865	10,32	10,02	9,16
C52	1,750	1,574	1,432	1,549	1,388	1,266	11,49	11,82	11,58
C52MT	1,745	1,551	1,407	1,540	1,365	1,246	11,74	11,97	11,47
C52MK	1,710	1,571	1,388	1,511	1,367	1,219	11,65	12,96	12,17
C52PP	1,728	1,560	1,420	1,550	1,383	1,259	10,30	11,34	11,38
C52CNT	1,182	1,110	0,995	1,035	0,982	0,883	12,44	11,54	11,29



Rys. 5.3. Wyniki średniej gęstości pozorniej D modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne]

Włókna polipropylenowe ze względu na niewielką gęstość i zastosowanie ich w zaczynie w ilości 0,5% masy cementu nie wpłynęły w zauważalny sposób na zmiany gęstości pozornej zaczynu cementowego.

Gęstość pozorna próbek zawierających w swoim składzie nanorurki węglowe (C42CNT i C52CNT) była bardzo do siebie zbliżona – porównując w kryterium zastosowanego cementu. Natomiast D próbek z CNT była średnio mniejsza o 30,3% od pozostałych próbek – zarówno dla próbek wzorcowych (W) jak i próbek poddanych oddziaływaniu podwyższonej temperatury (T). Niża gęstość próbek z nanorurkami była spowodowana wystąpieniem zjawiska spieniania zaczynu cementowego w trakcie mieszania.

Tabela 5.7. Wartości współczynników zmienności V dla wyników średniej gęstości pozornej D , dla próbek wzorcowych (W) i dla próbek po oddziaływaniu podwyższonej temperatury (T) [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	V [%]					
	D (W)			D (T)		
	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6
C42	0,25	0,20	0,15	0,22	0,08	0,24
C42MT	0,32	0,26	0,19	0,31	0,23	0,20
C42MK	0,29	0,35	0,24	0,33	0,32	0,25
C42PP	1,06	0,23	0,31	0,22	0,30	0,23
C42CNT	0,57	1,16	0,84	0,50	1,06	0,46
C52	0,33	0,41	0,56	0,34	0,31	0,45
C52MT	0,10	0,16	0,26	0,20	0,26	0,14
C52MK	0,10	0,41	0,40	0,28	0,37	0,56
C52PP	0,13	0,54	0,26	0,32	0,18	0,22
C52CNT	0,43	0,91	0,67	1,01	0,67	1,09

Wartości współczynników zmienności pomiarów gęstości pozornej D (Tabela 5.7) w zdecydowanej większości nie przekroczyły 1%. Jedynie w 5 na 60 przypadków współczynnik ten nieznacznie przekroczył wspomnianą wartość. Tym samym rozrzut wyników parametru fizycznego był bardzo niewielki w obrębie badanych serii i wskaźników w/s .

5.2.2. Skurcz liniowy

W Tabeli 5.8 i 5.9 zestawiono otrzymane średnie wartości skurczu liniowego s_i modyfikowanych zaczynów cementowych w i -tym dniu dojrzewania próbek, a także po oddziaływaniu szoku termicznego, odpowiednio dla próbek wykonanych z CEM I 42,5R i CEM I 52,5R. Graficzna ilustracja cechy fizycznej dla próbek wzorcowych (W) została pokazana na Rys. 5.4–5.8. Natomiast w Tabeli 5.10 i 5.11 zestawiono równania krzywych regresji opisujące przyrost odkształceń skurczowych w funkcji czasu dojrzewania próbek.

Tabela 5.8. Skurcz liniowy (s_i) w i -tym dniu dojrzewania próbek badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych, wykonanych z cementu CEM I 42,5R [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	w/s	Skurcz (s) [mm/m]						
		s_1	s_3	s_7	s_{14}	s_{21}	$s_{28} (W)$	$s_{28} (T)$
C42	0,4	0	0,31	0,79	1,50	1,88	2,25	5,50
	0,5	0	0,35	0,79	1,73	2,19	2,52	6,35
	0,6	0	0,65	1,33	2,60	3,02	3,23	7,58
C42MT	0,4	0	0,37	0,77	1,44	1,65	1,83	5,38
	0,5	0	0,48	0,96	1,90	2,17	2,50	6,19
	0,6	0	0,81	1,56	2,54	2,75	2,85	7,46
C42MK	0,4	0	0,69	1,27	2,06	2,46	2,73	4,56
	0,5	0	0,50	0,98	1,77	2,48	2,71	4,48
	0,6	0	0,31	0,79	1,67	2,48	2,88	5,17
C42PP	0,4	0	0,56	1,15	1,90	2,29	2,40	6,92
	0,5	0	0,31	0,71	1,67	2,20	2,46	7,38
	0,6	0	0,23	0,58	1,52	2,27	2,63	7,71
C42CNT	0,4	0	1,19	2,44	3,27	3,40	3,56	8,60
	0,5	0	1,21	2,48	3,54	3,65	3,77	10,15
	0,6	0	1,06	2,17	3,46	3,83	4,06	10,92

Podstawową zaobserwowaną zależnością jest występowanie mniejszych odkształceń skurczowych wraz ze spadkiem wskaźnika w/s – czyli redukcją ilości wody w materiale. Zależność ta jest szczególnie widoczna wraz z przyrostem czasu dojrzewania próbki. Skurcz po 28 dniach od rozformowania dla próbek o $w/s = 0,5$ był średnio mniejszy o 10,7% (próbki na bazie CEM I 42,5R) i 22,7% (próbki na bazie CEM I 52,5R), a dla próbek o $w/s = 0,4$ – o 18,4% i 39,8% od

próbek o $w/s = 0,6$. W początkowym okresie dojrzewania relacja nie zawsze została zaobserwowana (np. dla próbek z dodatkiem mikrokrzemionki - C42MK i C52MK, przez pierwszy tydzień dojrzewania skurcz dla próbek o wskaźniku $w/s = 0,4$ był większy od próbek o $w/s = 0,5$ i $0,6$). Z powodu dojrzewania próbek w warunkach powietrzno – suchych o średniej wilgotności względnej równej 50% głównym czynnikiem kształtującym wielkość odkształceń skurczowych (zwłaszcza po 14-28 dniach dojrzewania) jest skurcz suszenia związany z odparowywaniem wody zawartej w próbkach. Skurcz ten zwiększa się wraz ze wzrostem ilości wody w zaczynie cementowym, czyli wraz ze wzrostem wskaźnika w/s .

Tabela 5.9. Skurcz liniowy (s_i) w i-tym dniu dojrzewania próbek badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych, wykonanych z cementu CEM I 52,5R [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	w/s	Skurcz (s) [mm/m]						
		s_1	s_3	s_7	s_{14}	s_{21}	$s_{28} (W)$	$s_{28} (T)$
C52	0,4	0	0,29	0,60	1,04	1,38	1,69	4,53
	0,5	0	0,31	0,73	1,50	1,96	2,44	5,90
	0,6	0	0,60	1,19	2,33	2,83	3,13	7,48
C52MT	0,4	0	0,52	1,02	1,54	1,92	1,96	5,27
	0,5	0	0,35	0,85	1,69	2,25	2,33	6,23
	0,6	0	0,56	1,10	2,19	2,98	3,23	7,52
C52MK	0,4	0	0,44	0,98	1,58	2,02	2,21	4,38
	0,5	0	0,33	0,75	1,54	2,27	2,58	4,67
	0,6	0	0,37	0,85	1,96	2,90	3,54	6,06
C52PP	0,4	0	0,23	0,54	1,08	1,48	1,73	6,29
	0,5	0	0,35	0,73	1,65	2,27	2,60	7,31
	0,6	0	0,52	1,15	2,31	2,98	3,33	8,56
C52CNT	0,4	0	0,94	1,92	2,79	3,04	3,17	8,67
	0,5	0	0,96	1,88	3,19	3,58	3,75	10,10
	0,6	0	0,73	1,73	3,56	4,17	4,40	11,06

Tabela 5.10. Równania krzywych regresji opisujące przyrost skurczu liniowego w funkcji czasu dojrzewania modyfikowanych zaczynów cementowych, wykonanych z cementu CEM I 42,5R [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	w/s	Równanie	R ²
C42	0,4	$s(t) = 0,683 \ln(t) - 0,251$	0,941
	0,5	$s(t) = 0,780 \ln(t) - 0,304$	0,929
	0,6	$s(t) = 1,033 \ln(t) - 0,271$	0,963
C42MT	0,4	$s(t) = 0,574 \ln(t) - 0,142$	0,969
	0,5	$s(t) = 0,772 \ln(t) - 0,218$	0,959
	0,6	$s(t) = 0,912 \ln(t) - 0,080$	0,986
C42MK	0,4	$s(t) = 0,833 \ln(t) - 0,140$	0,985
	0,5	$s(t) = 0,833 \ln(t) - 0,269$	0,942
	0,6	$s(t) = 0,875 \ln(t) - 0,405$	0,896
C42PP	0,4	$s(t) = 0,760 \ln(t) - 0,145$	0,981
	0,5	$s(t) = 0,772 \ln(t) - 0,327$	0,915
	0,6	$s(t) = 0,807 \ln(t) - 0,418$	0,872
C42CNT	0,4	$s(t) = 1,118 \ln(t) + 0,062$	0,983
	0,5	$s(t) = 1,202 \ln(t) + 0,025$	0,982
	0,6	$s(t) = 1,286 \ln(t) - 0,155$	0,989

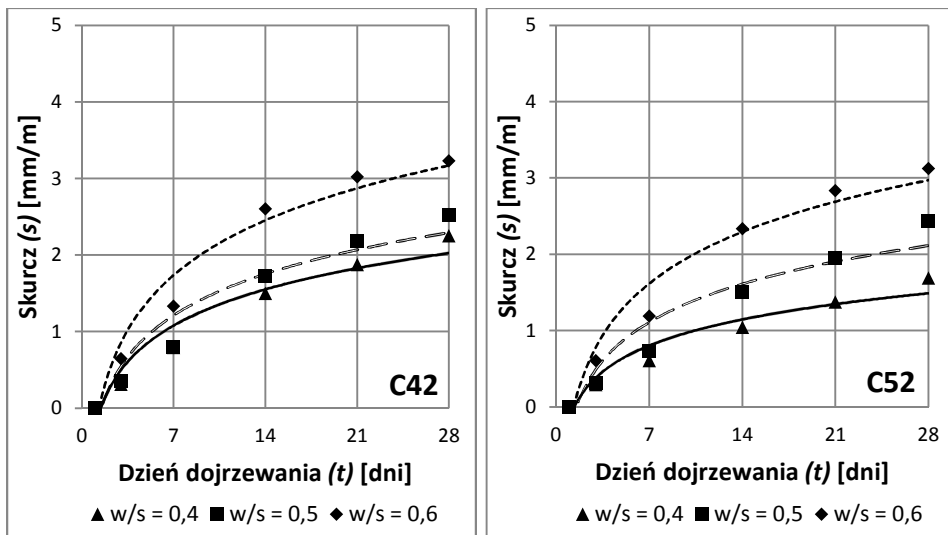
Analizując wielkości przyrostu odkształceń skurczowych w czasie zauważono typową dla zaczynu cementowego zależność – przyrost wartości skurczu był największy w przeciągu pierwszych 7 dni od rozformowania (dla badanych serii w przeciągu pierwszego tygodnia dojrzewania skurcz osiągnął wartości wynoszące średnio 40% wartości uzyskanych po 28 dniach dojrzewania), po czym przyrost ten stopniowo malał.

Porównując wyniki skurczu liniowego w kryterium zastosowanego cementu po 28 dniach dojrzewania zauważono, że próbki wykonane z CEM I 52,5R uzyskały wartości średnio mniejsze o 15,2% dla w/s = 0,4, od próbek wykonanych z CEM I 42,5R. Dla próbek o w/s = 0,5 wartości skurczu były porównywalne (różnica wynosząca 1,8%). Natomiast w przypadku w/s = 0,6 zaczyny cementowe wykonane z CEM I 52,5R osiągnęły większe wartości odkształceń skurczowych o 13,7%. W aspekcie klasy użytego cementu największy wpływ na skurcz ma jego skład chemiczny. Jednakże oba zastosowane w badaniach cementy są chemicznie

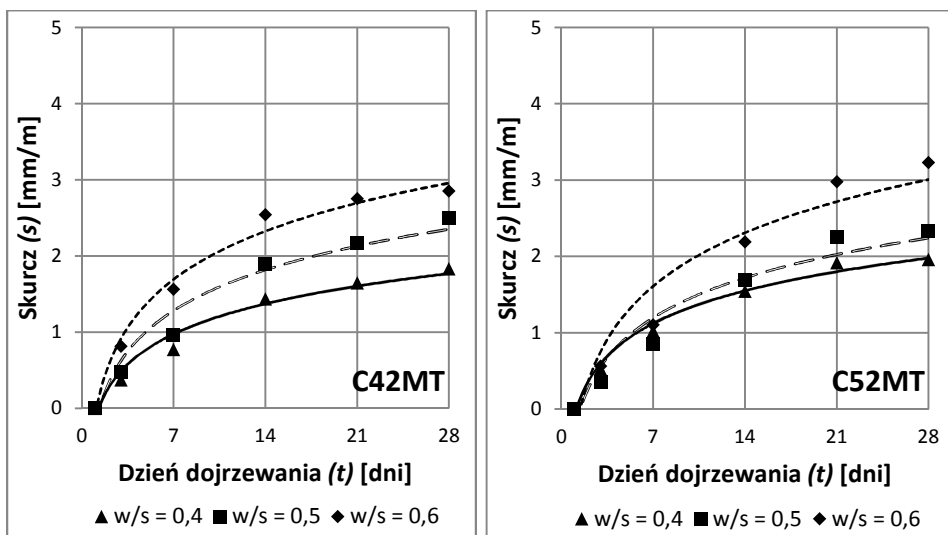
bardzo podobne (Tabela 4.2). Tym samym zauważona relacja może być wypadkową dwóch składowych – uziarnienia cementu i w rezultacie porowatości zaczynu cementowego.

Tabela 5.11. Równania krzywych regresji opisujące przyrost skurczu liniowego w funkcji czasu dojrzewania modyfikowanych zaczynów cementowych, wykonanych z cementu CEM I 52,5R [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	w/s	Równanie	R^2
C52	0,4	$s(t) = 0,495 \ln(t) - 0,162$	0,941
	0,5	$s(t) = 0,725 \ln(t) - 0,300$	0,916
	0,6	$s(t) = 0,977 \ln(t) - 0,283$	0,957
C52MT	0,4	$s(t) = 0,618 \ln(t) - 0,083$	0,988
	0,5	$s(t) = 0,754 \ln(t) - 0,269$	0,940
	0,6	$s(t) = 1,007 \ln(t) - 0,347$	0,937
C52MK	0,4	$s(t) = 0,685 \ln(t) - 0,173$	0,973
	0,5	$s(t) = 0,789 \ln(t) - 0,339$	0,906
	0,6	$s(t) = 1,052 \ln(t) - 0,511$	0,879
C52PP	0,4	$s(t) = 0,526 \ln(t) - 0,213$	0,922
	0,5	$s(t) = 0,798 \ln(t) - 0,337$	0,910
	0,6	$s(t) = 1,038 \ln(t) - 0,371$	0,940
C52CNT	0,4	$s(t) = 1,003 \ln(t) - 0,040$	0,991
	0,5	$s(t) = 1,196 \ln(t) - 0,179$	0,983
	0,6	$s(t) = 1,433 \ln(t) - 0,449$	0,951

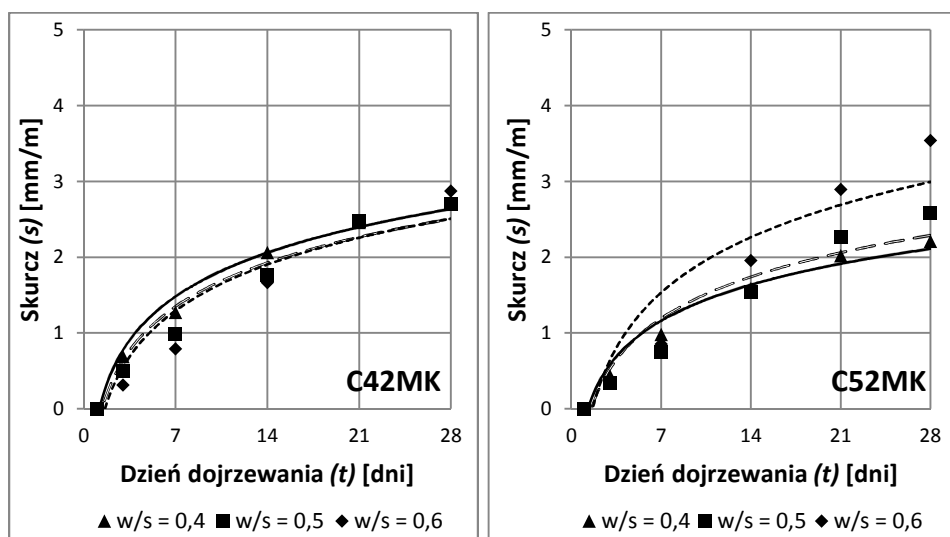


Rys. 5.4. Przyrost skurczu liniowego zaczynów cementowych serii C42 (po lewej) i C52 (po prawej) w funkcji czasu dojrzewania [opracowanie własne]



Rys. 5.5. Przyrost skurczu liniowego modyfikowanych zaczynów cementowych serii C42MT (po lewej) i C52MT (po prawej) w funkcji czasu dojrzewania [opracowanie własne]

Dodatek metakaolinitu (C42MT i C52MT) spowodował podwyższenie odkształceń skurczowych (Rys. 5.5) w pierwszych 7 dniach dojrzewania (średnio o 22,9% po 3 dniach i 15,5% po 7 dniach) w porównaniu do próbek klasycznego zaczynu cementowego (C42 i C52). Po tym okresie uzyskane wyniki różniły się w zależności od zastosowanego cementu, ale w obu przypadkach zaobserwowano spadek wielkości przyrostu odkształceń skurczowych w funkcji czasu. I tak dla serii C42MT po 28 dniach dojrzewania wartości skurczu liniowego były już mniejsze średnio o 10,2% od próbek C42. Natomiast dla serii C52MT odkształcenia nadal były większe od serii C52, ale tylko średnio o 3,7%. Zastosowanie metakaolinitu powoduje uszczelnienie struktury zaczynu cementowego, co wpływa na zmniejszenie udziału porów o większych średnicach w ogólnej porowatości materiału. W porach kapilarnych powstaje większe podciśnienie zaciskające pustkę, ponieważ jego wartość jest odwrotnie proporcjonalna do promienia kapilary. Przedstawiony mechanizm może odpowiadać za wyższe odkształcenia skurczowe w początkowym etapie twardnienia materiału cementowego z dodatkiem metakaolinitu.

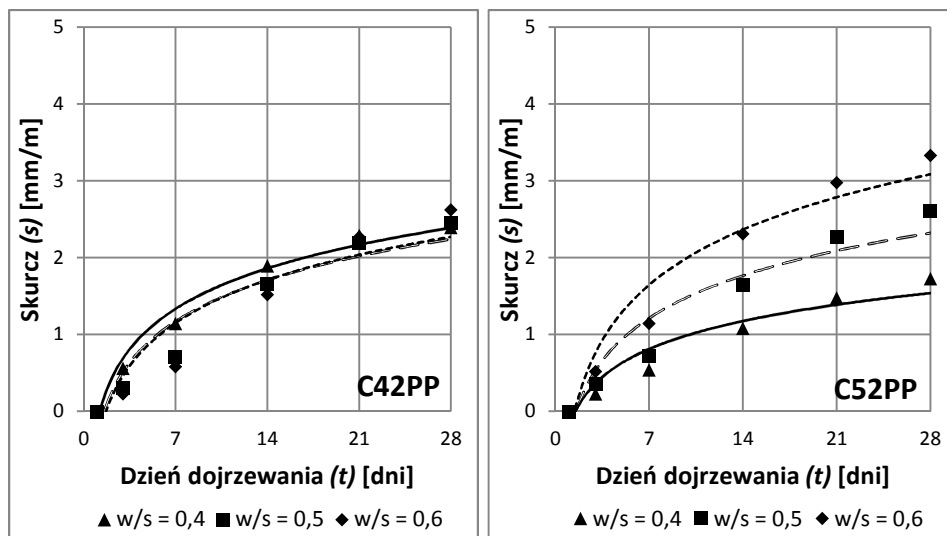


Rys. 5.6. Przyrost skurczu liniowego modyfikowanych zaczynów cementowych serii C42MK (po lewej) i C52MK (po prawej) w funkcji czasu dojrzewania [opracowanie własne]

Efekt wywołany dodatkiem mikrokrzemionki (C42MK i C52MK) podobnie jak w przypadku zastosowania metakaolinitu, różnił się w zależności od klasy zastosowanego cementu. W przypadku próbek z cementem CEM I 52,5R (C52MK) wartość odkształceń skurczowych (Rys. 5.6) po pierwszych 3 dniach była mniejsza średnio o 5,2% od próbek serii C52. W kolejnych czasookresach wartości s ; stopniowo wzrastały osiągając po 28 dniach wartości średnio o 14,9%

większe od próbek serii C52. Pomiar wykonany na próbkach serii C42MK pokazały zależność odwrotną – po pierwszych 3 dniach wartości skurczu liniowego były średnio większe o 14,3% od tych uzyskanych przez próbki C42. W funkcji czasu przyrost s_t próbek serii C42MK był mniejszy od próbek serii C42 – osiągając po 28 dniach dojrzewania wartości wyższe już tylko średnio o 3,9%.

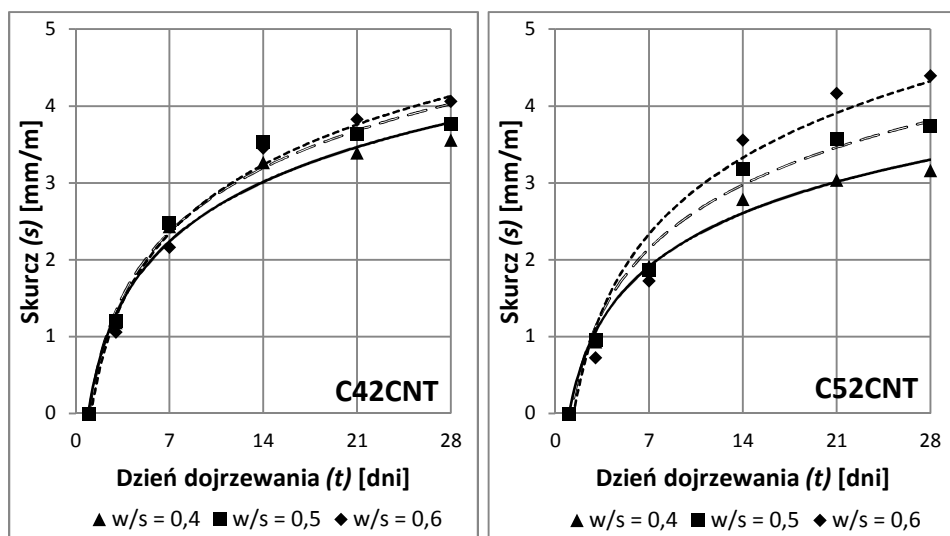
Zastosowanie zbrojenia rozproszonego w postaci włókien polipropylenowych (C42PP i C52PP) szczególnie ograniczyło przyrost odkształceń skurczowych (Rys. 5.7) w pierwszym tygodniu od rozformowania próbek – wartości skurczu liniowego były średnio mniejsze o 12,2% i 10,3% od zaczynu cementowego bez dodatków (C42 i C52), odpowiednio po 3 i po 7 dniach dojrzewania. 28-dniowe wartości odkształceń skurczowych próbek z włóknami polipropylenowymi były porównywalne do tych osiągniętych przez próbki bez dodatków (różnica wynosząca 0,4%). Dodatek zbrojenia rozproszonego w postaci włókien polipropylenowych spaja strukturę materiału cementowego ograniczając przyrost skurczu w funkcji czasu dojrzewania.



Rys. 5.7. Przyrost skurczu liniowego modyfikowanych zaczynów cementowych serii C42PP (po lewej) i C52PP (po prawej) w funkcji czasu dojrzewania [opracowanie własne]

Wprowadzenie do zaczynu cementowego nanozbrojenia (CNT) w formie wodnej dyspersji w obecności SDS wpłynęło negatywnie na wielkości osiąganego skurczu (Rys. 5.8). Po 3 dniach od rozformowania próbki serii C42CNT i C52CNT osiągnęły wartości cechy fizycznej średnio większa aż o 140,4% w porównaniu do próbek serii C42 i C52. Względny przyrost odkształceń skurczowych malał w czasie i po 28 dniach dojrzewania próbki z nanorurkami osiągnęły war-

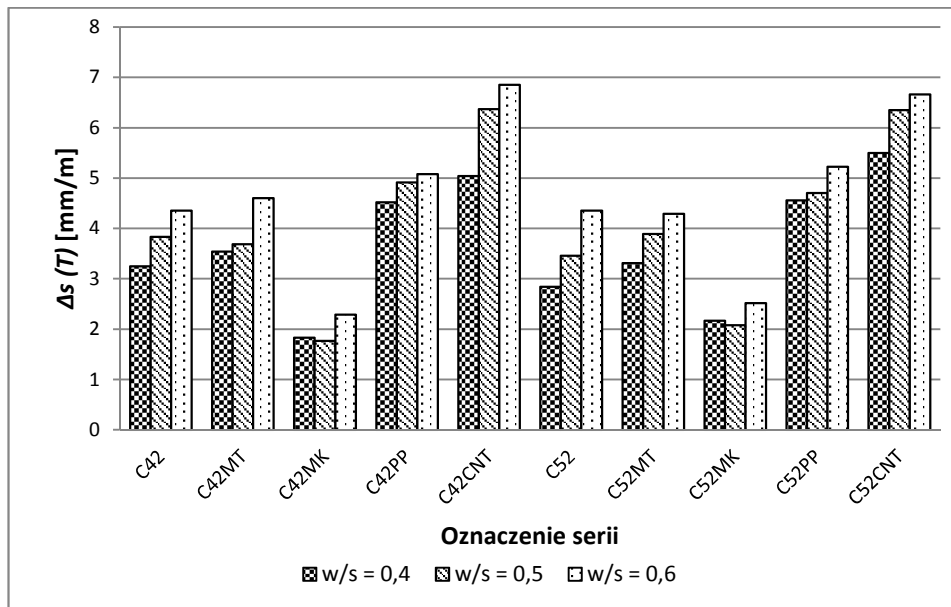
tości skurczu średnio większa o 49,2% od próbek klasycznego zaczynu cementowego. Warto jednak zaznaczyć, że pomimo szybkiego przyrostu odkształceń w pierwszych dwóch tygodniach dojrzewania próbek, bezwzględny przyrost odkształceń pomiędzy 14, a 28 dniem od rozformowania dla próbek serii C42CNT i C52CNT był najmniejszy ze wszystkich badanych serii. Badane zaczyny cementowe z dodatkiem CNT cechowały się dużo niższą gęstością w porównaniu do próbek pozostałych serii. Taki stan bezpośrednio przekłada się na wzrost porowatości materiału, co powoduje intensywny przyrost odkształceń skurczowych zwłaszcza w początkowym etapie dojrzewania. Pustki powietrzne w materiale zwiększają jego swobodę odkształceń, a skurcz od procesów autogenicznych jest największy we wczesnej fazie wiązania spoiwa.



Rys. 5.8. Przyrost skurczu liniowego modyfikowanych zaczynów cementowych serii C42CNT (po lewej) i C52CNT (po prawej) w funkcji czasu dojrzewania [opracowanie własne]

Analizując wielkość przyrostu odkształceń skurczowych (Rys. 5.9) po oddziaływaniu podwyższonej temperatury zauważono, że wartości $\Delta s(T)$ rosły wraz ze wzrostem wskaźnika w/s. Dla wszystkich badanych serii przyrost skurczu liniowego dla próbek o w/s = 0,5 był średnio większy o 10,8%, a dla próbek o w/s = 0,6 – o 27,2% od wartości Δs uzyskanych przez próbki o w/s = 0,4. Nie zaobserwowano wpływu klasy użytego cementu na otrzymane wyniki $\Delta s(T)$ – porównując serie w parach w zależności od zastosowanego dodatku wyniki $\Delta s(T)$ są do siebie bardzo zbliżone. Wielkości odkształcenia zaczynów cementowych po szoku termicznym są wypadkową dwóch składowych. W fazie wygrzewania próbek w piecu zaczyn cementowy pęcznieje wskutek rozszerzalności termicznej. W tym samym

czasie występuje silne oddawanie wody zawartej w strukturze materiału, czego wynikiem jest skurcz, który wzrasta wraz ze wzrostem zawartości wody w objętości próbki. Z dużych i połączonych ze sobą kapilar woda bardzo łatwo może odprowadzać.



Rys. 5.9. Przyrost skurczu liniowego Δs modyfikowanych zaczynów cementowych po oddziaływaniu szoku termicznego (T) [opracowanie własne]

Próbki z dodatkiem mikrokrzemionki (C42MK i C52MK) osiągnęły najniższe wartości przyrostu odkształceń skurczowych ze wszystkich analizowanych próbek – średnio mniejsze o 41,7% od próbek klasycznego zaczynu cementowego (C42 i C52). Najwyższym przyrostem skurczu liniowego charakteryzowały się próbki z dodatkiem nanorurek węglowych (C42CNT i C52CNT) – wartości $\Delta s (T)$ wyższe średnio o 68,2% od wartości uzyskanych przez próbki C42 i C52.

Wartości współczynników zmienności (Tabela 5.12 i 5.13) pomiarów skurczu liniowego s po 3 dniach w 15 na 30 przypadków były nieznacznie wyższe niż 10%. W przypadku skurczu 7-dniowego wartości współczynników zmienności w 8 na 30 przypadków przekroczyły wartość 10%. Jednakże jest to spowodowane tym, że skurcz przyrasta w czasie. W związku z tym rozbieżności w odczytach wartości odkształcenia w porównaniu do najmniejszej jednostki na skali pomiarowej były dużo większe dla wartości uzyskanych w pierwszym tygodniu dojrzewania.

nia, niż dla wartości zmierzonych po 14, 21 i 28 dniach. Dla pomiarów wykonywanych w pozostałych czasookresach i po oddziaływaniu podwyższonej temperatury współczynnik zmienności był za każdym razem mniejszy od 10%.

Tabela 5.12. Wartości współczynników zmienności V dla wyników skurczu liniowego s_i w i -tym dniu dojrzewania próbek, dla próbek wykonanych z cementu CEM I 42,5R [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	w/s	V [%]					
		s_3	s_7	s_{14}	s_{21}	$s_{28} (W)$	$s_{28} (T)$
C42	0,4	16,33	13,42	7,61	7,70	8,93	1,74
	0,5	13,15	5,88	2,69	2,33	2,34	2,45
	0,6	4,56	5,18	5,66	3,52	2,41	1,55
C42MT	0,4	13,61	6,04	3,55	3,58	3,77	1,34
	0,5	6,15	8,13	3,64	2,72	1,44	1,84
	0,6	8,88	4,62	2,32	1,31	1,63	0,40
C42MK	0,4	10,50	6,13	3,91	2,40	3,15	1,77
	0,5	10,21	9,52	5,26	3,76	3,44	3,29
	0,6	11,55	7,44	8,29	5,18	4,70	3,61
C42PP	0,4	9,07	5,14	3,11	3,40	4,43	1,35
	0,5	11,55	8,32	4,68	5,04	3,49	2,85
	0,6	12,86	14,73	8,77	6,49	5,14	2,23
C42CNT	0,4	4,30	3,92	1,80	1,74	1,43	2,32
	0,5	3,86	5,18	2,43	2,14	2,07	2,01
	0,6	4,80	1,36	2,69	1,54	0,89	1,70

Tabela 5.13. Wartości współczynników zmienności V dla wyników skurczu liniowego s_i w i -tym dniu dojrzewania próbek, dla próbek wykonanych z cementu CEM I 52,5R [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	w/s	V [%]					
		s_3	s_7	s_{14}	s_{21}	$s_{28} (W)$	$s_{28} (T)$
C52	0,4	10,10	11,44	7,48	8,30	4,28	6,46
	0,5	0,00	11,78	6,80	5,42	2,96	1,58
	0,6	4,88	4,30	2,96	2,75	2,58	1,65
C52MT	0,4	8,94	4,56	3,82	4,86	5,10	2,13
	0,5	17,20	10,91	8,55	3,21	2,96	1,50
	0,6	6,42	4,22	2,33	4,64	4,28	2,07
C52MK	0,4	8,25	4,76	2,94	2,92	2,11	2,74
	0,5	17,68	10,76	7,99	3,78	3,33	2,00
	0,6	9,62	9,13	8,38	3,87	4,03	2,23
C52PP	0,4	12,86	10,88	5,44	3,15	2,69	1,48
	0,5	13,15	6,39	5,66	4,10	3,58	1,31
	0,6	5,66	5,14	1,56	2,62	1,77	2,27
C52CNT	0,4	10,18	7,21	3,08	2,82	2,94	1,59
	0,5	12,86	6,38	4,08	3,86	3,97	1,54
	0,6	8,08	10,57	5,64	1,87	1,95	4,18

5.3. Wyniki analizy obrazu modyfikowanych zaczynów cementowych

5.3.1. Wyniki pomiarów średniej powierzchni klastra \bar{A}

W Tabeli 5.14 zestawiono otrzymane z pomiarów średnie wartości powierzchni klastra \bar{A} modyfikowanych zaczynów cementowych będących przedmiotem badań. Graficzna ilustracja charakterystyki geometrycznej klastrów została pokazana na Rys. 5.10.

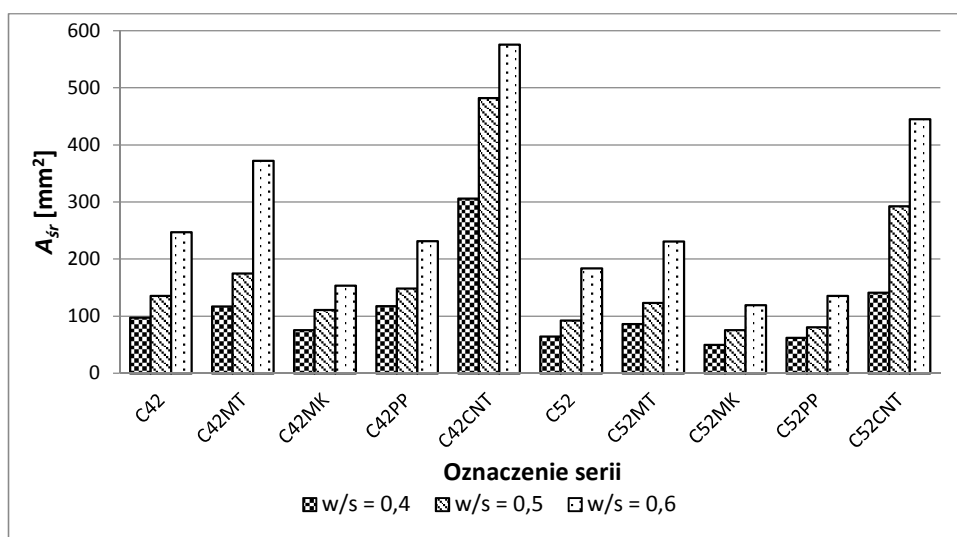
Otrzymane z pomiarów wartości \bar{A} pokazały, że geometria powstałych klastrów jest zależna od zmiennych technologicznych w procesie produkcji modyfikowanych zaczynów cementowych.

Podstawową zaobserwowaną zależnością dla każdej zbadanej serii zaczynów jest wzrost wartości \bar{A} wraz ze wzrostem wskaźnika w/s . Próbki zaczynów cementowych o $w/s = 0,5$ uzyskały ten parametr średnio większy o 49,3%, a próbki o w/s

= 0,6 o 148,3% – od próbek o $w/s = 0,4$. Tym samym mniejsza ilość spoiwa w materiale sprzyja powstawaniu klastrów o większym polu powierzchni.

Tabela 5.14. Średnia powierzchnia klastra \bar{A} badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	\bar{A} [mm ²] dla $w/s =$			Oznaczenie serii	\bar{A} [mm ²] dla $w/s =$		
	0,4	0,5	0,6		0,4	0,5	0,6
C42	97,64	135,85	247,56	C52	64,74	92,75	184,03
C42MT	117,21	174,96	372,32	C52MT	86,13	123,15	231,03
C42MK	75,69	110,88	153,79	C52MK	50,08	75,84	119,27
C42PP	118,03	148,80	231,42	C52PP	62,05	80,63	135,95
C42CNT	306,07	482,17	575,58	C52CNT	141,37	292,45	445,33



Rys. 5.10. Wyniki średniej powierzchni klastra \bar{A} modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne]

Analizując parametr \bar{A} w kontekście zastosowanego cementu zauważono, że zaczyny cementowe wykonane z cementu CEM I 52,5R cechowały się mniejszymi wartościami średniego pola powierzchni klastra od próbek z cementu CEM I 42,5R. I tak wartości \bar{A} były odpowiednio mniejsze o 39,1% dla próbek o w/s

= 0,4, 35,6% – dla próbek o $w/s = 0,5$, 30,0% – dla próbek o $w/s = 0,6$. Na podstawie powyższych zależności zauważono, że wpływ klasy zastosowanego cementu jest tym większy im większa jest ogólna zawartość spoiwa w materiale.

Dodanie do zaczynu cementowego metakaolinitu (C42MT i C52MT) spowodowało niewielkie podwyższenie średniej powierzchni klastra w odniesieniu do próbek klasycznego zaczynu cementowego (C42 i C52) średnio o 26,5% dla $w/s = 0,4$, 30,8% – dla $w/s = 0,5$, 38% – dla $w/s = 0,6$.

Zastosowanie mikrokrzemionki (C42MK i C52MK) spowodowało efekt odwrotny do powyższego – wartości \bar{A} były średnio mniejsze o 22,6%, 18,3% i 36,5% (odpowiednio dla $w/s = 0,4, 0,5, 0,6$) w porównaniu do próbek serii C42 i C52. Warto zauważyć że w przypadku obu zastosowanych dodatków pucolanych ich największy wpływ na charakterystykę geometryczną zauważono wtedy kiedy ilość spoiwa w materiale cementowym była najmniejsza.

Obecność w objętości matrycy cementowej zbrojenia rozproszonego w postaci włókien polipropylenowych (C42PP i C52PP) spowodowała zróżnicowany efekt w zależności od klasy zastosowanego cementu. Dla próbek C42PP (z CEM I 42,5R), dla $w/s = 0,4$ i $0,5$ wartości \bar{A} były większe, a dla $w/s = 0,6$ – były mniejsze w odniesieniu do próbek klasycznego zaczynu cementowego (C42). Analizując wynik dla całej serii C42PP wartości \bar{A} były średnio większe o 8,0% od wyników uzyskanych na próbkach serii C42. Odwrotną wypadkową zależność zaobserwowano dla zaczynu wykonanego z CEM I 52,5R (C52PP), gdzie średnia powierzchnia klastra była mniejsza o 14,4% od wartości uzyskanych na próbkach serii C52. Wartości \bar{A} były mniejsze dla każdego wskaźnika w/s i względna różnica pomiędzy próbkami serii C52PP, a C52 zwiększała się wraz ze spadkiem zawartości spoiwa w objętości materiału.

Dodanie do zaczynu cementowego nanozbrojenia w postaci nanorurek węglowych (C42CNT i C52CNT) spowodowało znaczne zwiększenie średniego pola powierzchni klastra o 165,9% dla $w/s = 0,4$, 235,1% – dla $w/s = 0,5$, 137,2% – dla $w/s = 0,6$ w porównaniu do próbek niemodyfikowanego zaczynu cementowego (C42 i C52).

W Tabeli 5.15 pokazano wartości współczynników zmienności pomiarów średniego pola powierzchni klastra \bar{A} . Zauważono, że w 18 na 30 przypadków zróżnicowanie wartości \bar{A} nieznacznie przekroczyło poziom 10% co może świadczyć o istotnie statystycznych różnicach pomiędzy próbkami. Jednakże już w trakcie badań poprzedzających [41, 175] właściwy program badań wykazano, że charakter prowadzonych badań wymaga bardzo dużej dokładności i reżimu na każdym etapie procesu technologicznego, począwszy od mieszania zaczynu cementowego, przez zagęszczanie, dojrzewanie, a skończywszy na procesie obciążania próbek podwyższoną temperaturą. Wszelkie niedokładności w wykonaniu bądź odstępstwa od pierwotnych założeń na którymkolwiek z powyższych etapów mogą wpływać negatywnie na dokładność i poprawność uzyskanych wyników.

Tabela 5.15. Wartości współczynników zmienności V wyników średniego pola powierzchni klastra \bar{A} [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	V [%] dla $w/s =$			Oznaczenie serii	V [%] dla $w/s =$		
	0,4	0,5	0,6		0,4	0,5	0,6
C42	10,70	16,02	20,14	C52	12,97	19,11	24,62
C42MT	13,87	6,11	6,46	C52MT	10,31	10,34	9,94
C42MK	12,05	18,40	6,85	C52MK	7,63	13,45	19,54
C42PP	7,71	4,20	9,29	C52PP	2,40	1,99	13,62
C42CNT	7,22	13,96	4,81	C52CNT	3,78	13,87	14,09

5.3.2. Wyniki pomiarów średniego obwodu klastra \bar{L}

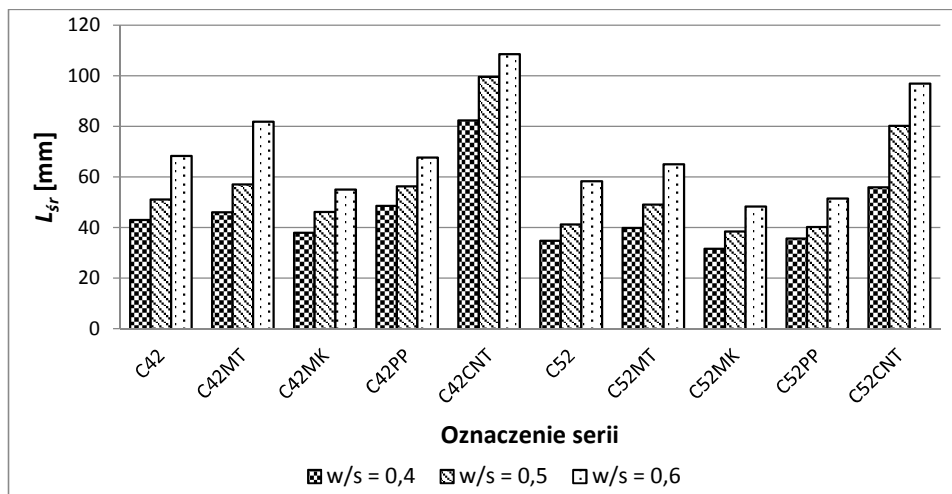
W Tabeli 5.16 zestawiono otrzymane z pomiarów średnie wartości obwodu klastra \bar{L} modyfikowanych zaczynów cementowych będących przedmiotem badań. Graficzna ilustracja parametru geometrycznego klastrów została pokazana na Rys. 5.11.

Tabela 5.16. Średni obwód klastra \bar{L} badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne]

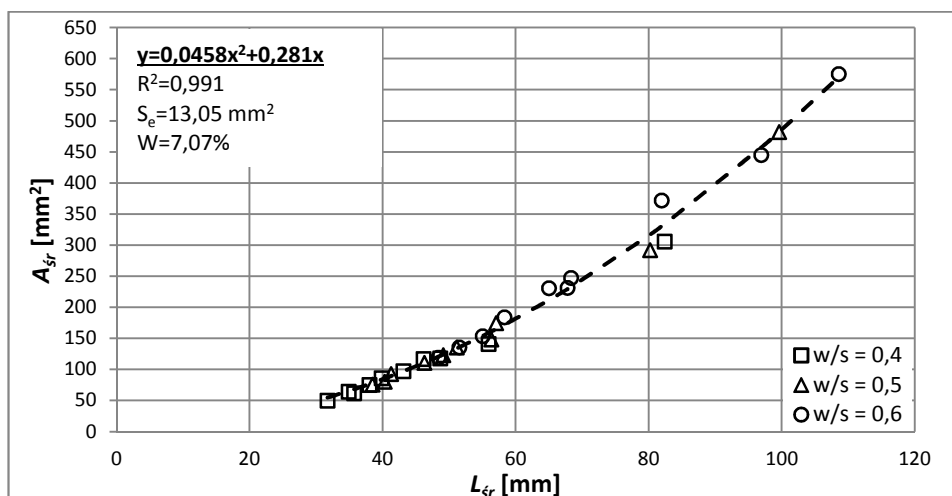
Oznaczenie serii	\bar{L} [mm] dla $w/s =$			Oznaczenie serii	\bar{L} [mm] dla $w/s =$		
	0,4	0,5	0,6		0,4	0,5	0,6
C42	43,09	51,15	68,32	C52	34,87	41,24	58,32
C42MT	46,12	57,04	81,93	C52MT	39,83	49,09	65,01
C42MK	37,98	46,25	55,04	C52MK	31,70	38,47	48,40
C42PP	48,65	56,33	67,77	C52PP	35,67	40,29	51,51
C42CNT	82,35	99,58	108,52	C52CNT	55,89	80,21	96,89

Zauważono, że otrzymane z pomiarów wyniki \bar{L} cechują się tożsamymi zależnościami co wyniki \bar{A} , tj. wraz ze wzrostem wskaźnika w/s wzrasta również wartość parametru \bar{L} ; zastosowanie cementu CEM I 52,5R powoduje obniżenie wartości \bar{L} w porównaniu do próbek, w których zastosowano CEM I 42,5R; obecność metakaolinitu w materiale skutkuje nieznacznym wzrostem, a dodatek mikrokrzemionki powoduje spadek wartości \bar{L} w odniesieniu do próbek klasycznego

zaczynu cementowego; efekt wywołany zastosowaniem włókien polipropylenowych różni się w zależności od zastosowanego cementu; a wprowadzenie do zaczynu zbrojenia rozproszonego w postaci CNT powoduje wzrost wartości \bar{L} .



Rys. 5.11. Wyniki średniego obwodu klastra \bar{L} modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne]



Rys. 5.12. Średnie pole powierzchni klastra \bar{A} w funkcji średniego obwodu klastra \bar{L} [opracowanie własne]

Współczynnik korelacji ρ , rozumiany jako stopień determinacji wartości jednej zmiennej przez wartość drugiej zmiennej, w przypadku zmiennych \bar{A} i \bar{L} przyjmuje bardzo wysoką wartość dodatnią równą 0,99. W związku z tym można wnioskować, że zależność geometryczna analizowanych klastrów powstałych na powierzchniach modyfikowanych zaczynów cementowych jest ściśle określona i niezmienna bez względu na parametry technologiczne materiału (w/s, dodatek pucolanowy, zbrojenie rozproszone). Omawiana zależność została pokazana na Rys. 5.12.

Analizując rozmieszczenie punktów na wykresie $\bar{A}(\bar{L})$ stanowiących wyniki z pomiarów, do opisu zależności $\bar{A} = f(\bar{L})$, gdzie $\bar{A} = y, \bar{L} = x$ zaproponowano wielomian drugiego stopnia (funkcję kwadratową). Dla uzyskania matematycznej poprawności rozpatrywanego zagadnienia założono, że poszukiwany wielomian przechodzi przez początek układu współrzędnych, a równanie jest prawdziwe dla dziedziny funkcji w postaci zbioru dodatnich liczb rzeczywistych, tj. $f(0) = 0, x \in R^+$. W związku z tym poszukiwana postać funkcji jest równaniem $y = ax^2 + bx$. W celu dopasowania krzywej do opisu zależności $\bar{A}(\bar{L})$ zastosowano metodę najmniejszych kwadratów (MNK) [90, 190, 203], która polega na takim doborze krzywej, aby wielkość będąca sumą kwadratów odległości wszystkich punktów empirycznych od odpowiednich punktów na linii dopasowania była jak najmniejsza, a kryterium to formalnie można zapisać jako:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \min \quad (5.1)$$

gdzie:

- y_i – wartość rzeczywista zmiennej zależnej (objaśnianej),
- \hat{y}_i – wartość przewidywana zmiennej zależnej (objaśnianej),
- $e_i = y_i - \hat{y}_i$ – reszta modelu.

Do rozwiązania powyższego zagadnienia użyto oficjalnego dodatku optymalizacyjnego *Solver* do programu *Microsoft Excel*, z wykorzystaniem nieliniowego algorytmu GRG (uogólniona metoda zredukowanego gradientu) służącego do rozwiązywania problemów o charakterze gładkim i nieliniowym.

Następnie do oceny dopasowania krzywej do danych empirycznych zastosowano szereg statystyk diagnostycznych, w tym [90, 107, 190]:

- Współczynnik determinacji oznaczany jako R^2 , który jest miarą stopnia, w jakim krzywa (model statystyczny, model regresji) wyjaśnia kształtowanie się zmiennej zależnej y . Współczynnik ten przyjmuje wartości z zakresu $[0; 1]$, gdzie wartość im bliższa jedności oznacza tym lepsze dopasowanie modelu do danych empirycznych. Wartość R^2 oblicza się ze wzoru:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (5.2)$$

gdzie:

\bar{y} – średnia wartość zmiennej zależnej (objaśnianej).

- Błąd standardowy estymacji (inaczej odchylenie standardowe reszt lub pierwiastek z wariancji resztowej S_e^2), oznaczany jako S_e . Wielkość ta wskazuje na przeciętną różnicę między zaobserwowanymi wartościami zmiennej zależnej i wartościami teoretycznymi. Jako, że jest to wielkość mianowana, podawana jest z mianem takim samym jak zmienna zależna. Wartość S_e obliczana jest według wzoru:

$$S_e = \sqrt{S_e^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n e_i^2}{n - k - 1}} \quad (5.3)$$

gdzie:

n – liczba obserwacji,

k – liczba zmiennych objaśniających.

- Współczynnik zmienności losowej, oznaczany jako W . Wielkość niemianowana, która informuje jaką część średniej wartości zmiennej zależnej stanowi błąd standardowy estymacji i zazwyczaj wyrażana jest w procentach. Wartość W opisana jest wzorem:

$$W = \frac{S_e}{\bar{y}} \cdot 100\% \quad (5.4)$$

Równanie krzywej opisującej zależność $\bar{A}(\bar{L})$ wraz z wartościami statystyk diagnostycznych zostało podano na Rys. 5.12. Współczynnik determinacji przyjętego wielomianu przyjmuje wartość bliską jedności, co świadczy o bardzo dobrym dopasowaniu krzywej do danych empirycznych. Niskie wartości błędu standardowego estymacji i współczynnika zmienności losowej dodatkowo ten fakt potwierdzają.

Tabela 5.17. Wartości współczynników zmienności V dla wyników średniego obwodu klastra \bar{L} [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	V [%] dla w/s =			Oznaczenie serii	V [%] dla w/s =		
	0,4	0,5	0,6		0,4	0,5	0,6
C42	5,10	10,21	11,40	C52	6,25	9,76	11,59
C42MT	6,05	3,76	4,08	C52MT	6,86	4,89	7,54
C42MK	5,64	9,72	3,68	C52MK	4,84	6,60	10,40
C42PP	4,09	3,33	4,34	C52PP	1,08	1,42	7,57
C42CNT	4,13	5,95	3,46	C52CNT	2,49	7,16	7,33

Przedstawione wyżej rozważania wykazały, że zależność $\bar{A}(\bar{L})$ można z bardzo dużą dokładnością opisać jedną krzywą. Przedstawiona zależność funkcyjna pomiędzy parametrami \bar{A} i \bar{L} sugeruje, że wartości V dla wyników \bar{L} (Tabela 5.17) w obrębie pojedynczej serii i wskaźnika w/s będą w pewnym sensie proporcjonalnie mniejsze od współczynników zmienności wyników \bar{A} – co zostało potwierdzone. Zauważono, że tylko w 4 na 30 przypadków zróżnicowanie wartości \bar{L} nieznacznie przekroczyło poziom 10% co może świadczyć o występujących istotnie statystycznych różnicach pomiędzy próbkami. Jednakże rozrzut wyników \bar{L} w pozostałych grupach cechuje się małą zmiennością.

5.3.3. Wyniki pomiarów średniej szerokości rozwarcia rysy \bar{I}

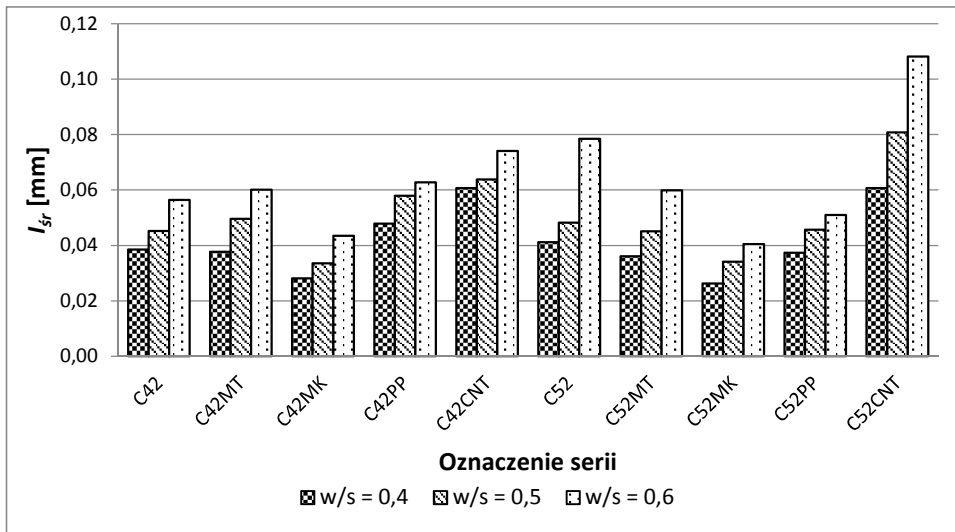
W Tabeli 5.18 zestawiono otrzymane z pomiarów średnie wartości szerokości rozwarcia rysy \bar{I} modyfikowanych zaczynów cementowych będących przedmiotem badań. Graficzna ilustracja parametru została pokazana na Rys. 5.13.

Tabela 5.18. Średnia szerokość rozwarcia rysy \bar{I} badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	\bar{I} [mm] dla $w/s =$			Oznaczenie serii	\bar{I} [mm] dla $w/s =$		
	0,4	0,5	0,6		0,4	0,5	0,6
C42	0,039	0,045	0,056	C52	0,041	0,048	0,079
C42MT	0,038	0,050	0,060	C52MT	0,036	0,045	0,060
C42MK	0,028	0,034	0,043	C52MK	0,026	0,034	0,040
C42PP	0,048	0,058	0,063	C52PP	0,037	0,046	0,051
C42CNT	0,061	0,064	0,074	C52CNT	0,061	0,081	0,108

Analizując otrzymane wyniki z analizy obrazu zauważono, że średnia szerokość rozwarcia rysy \bar{I} , podobnie jak parametr \bar{A} i \bar{L} , dla każdej serii wzrasta wraz ze wzrostem wskaźnika w/s . Tym samym im gęstsza sieć spękań powierzchniowych tym mniejsza szerokość rozwarcia rysy pomiędzy klastrami. Próbkę zaczynów cementowych o $w/s = 0,5$ uzyskały wartość \bar{I} średnio większą o 22,2%, a próbki o $w/s = 0,6$ o 53,9% – od próbek o $w/s = 0,4$.

Nie zauważono, żeby klasa cementu jednoznacznie determinowała średnią szerokość rozwarcia rysy. W przypadku zaczynu cementowego o wskaźniku $w/s = 0,4$ próbki wykonane z CEM I 52,5R osiągnęły wartości \bar{I} średnio mniejsze o 5,2% w stosunku do próbek na bazie CEM I 42,5R. Dla próbek o $w/s = 0,5$ sumaryczny efekt w przypadku obu zastosowanych cementów był prawie jednaki, a w przypadku $w/s = 0,6$ zaczyny cementowe z CEM I 52,5R osiągnęły wartości \bar{I} średnio większe o 11,8% od pozostałych próbek.



Rys. 5.13. Wyniki średniej szerokości rozwarcia rysy \bar{l} modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne]

Analizując wyniki dla serii gdzie zastosowano dodatek metakaolinitu (C42MT i C52MT) zauważono, że ewentualne zmiany w stosunku do próbek klasycznego zaczynu cementowego (C42 i C52) są warunkowane klasą zastosowanego cementu. I tak dla serii C42MT wartość \bar{l} była średnio większa o 4,7% od wyników dla serii C42, a dla C52MT – średnio mniejsza o 14,3% od wyników uzyskanych przez próbki serii C52. W przypadku zaczynu wykonanego na bazie cementu wyższej klasy (CEM I 52,5R) efekt płynący z zastosowania MT jest korzystny, tj. zmniejszenie średniej szerokości rozwarcia rysy.

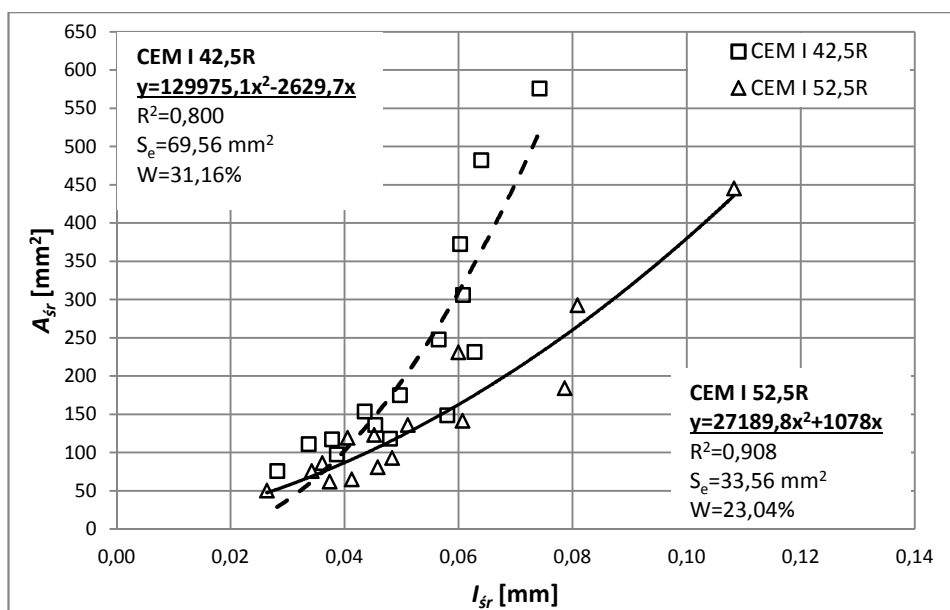
Zastosowanie mikrokrzemionki (C42MK i C52MK) miało najbardziej korzystny wpływ na ograniczenie szerokości rozwarcia rysy, gdyż wyniki parametru \bar{l} dla tych serii były najmniejsze ze wszystkich analizowanych zaczynów cementowych. Wartości \bar{l} były średnio mniejsze o 31,6%, 27,5% i 35,7% (odpowiednio dla w/s = 0,4, 0,5, 0,6) w porównaniu do próbek serii C42 i C52.

Efekt wywołany obecnością włókien polipropylenowych (C42PP i C52PP) w matrycy cementowej, podobnie jak w przypadku serii C42MT i C52MT, był zróżnicowany w zależności od klasy zastosowanego cementu. I tak dla próbek wykonanych z CEM I 42,5R (C42PP) wartości \bar{l} były średnio większe o 21,1% od wartości uzyskanych przez odpowiadające próbki serii C42. Natomiast dla próbek serii C52PP efekt był odwrotny, tj. wartości średniej szerokości rozwarcia rysy były mniejsze średnio o 16,5% od wartości uzyskanych na próbkach serii C52.

Dodatek CNT (C42CNT i C52CNT) do zaczynu cementowego miał najgorszy wpływ na wartości \bar{l} ze wszystkich analizowanych serii, tj. największe szerokości rozwarcia rysy. Dla próbek o $w/s = 0,4$ wartości \bar{l} były średnio większe o 52,5%, dla $w/s = 0,5$ – o 54,1%, a dla $w/s = 0,6$ – o 34,5%, w porównaniu do próbek niemodyfikowanego zaczynu cementowego (C42 i C52).

W punkcie 5.3.2 wykazano, że występuje ścisła zależność pomiędzy wielkościami \bar{A} i \bar{l} . W związku z tym, opis zależności pomiędzy średnią szerokością rozwarcia rysy, a pozostałymi zmierzonymi parametrami stereologicznymi ograniczono do opisanie zależności pomiędzy jednym z parametrów przestrzeni $R^{(2)}$ (w tym wypadku \bar{A}).

Współczynnik korelacji ρ zmiennych \bar{A} i \bar{l} przyjmuje wartość równą 0,77. Jednakże analizując rozmieszczenie punktów na wykresie $\bar{A}(\bar{l})$ (Rys. 5.14) stanowiących wyniki z pomiarów zauważono, że z większą dokładnością można opisać tę zależność stosując podział wyników w kryterium zastosowanego cementu. I tak ρ zmiennych \bar{A} i \bar{l} w grupie próbek wykonanych z CEM I 42,5R przyjmuje wartość równą 0,85, a w grupie próbek wykonanych z CEM I 52,5R – 0,94.



Rys. 5.14. Średnie pole powierzchni klastra \bar{A} w funkcji średniej szerokości rozwarcia rysy \bar{l} ; zależność funkcyjna $\bar{A}(\bar{l})$ dla grupy próbek wykonanych z CEM I 42,5R (linia przerywana) oraz z CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]

Do opisu zależności $\bar{A} = f(\bar{I})$, gdzie $\bar{A} = y, \bar{I} = x$ zaproponowano krzywą w postaci wielomianu drugiego stopnia. Założono, że krzywa powinna przechodzić przez początek układu współrzędnych, a równanie jest prawdziwe dla dziedziny funkcji w postaci zbioru dodatnich liczb rzeczywistych, tj. $f(0) = 0, x \in R^+$. W związku z tym poszukiwana postać funkcji przyjmuje postać $y = ax^2 + bx$. Podobnie jak w przypadku zależności $\bar{A}(\bar{L})$, w celu najlepszego dopasowania poszukiwanej krzywej do danych empirycznych zastosowano MNK, z wykorzystaniem dodatku *Solver* dostępnego w pakiecie *Microsoft Excel*.

Efekt przeprowadzonych obliczeń w postaci równań dwóch krzywych opisujących zależność $\bar{A}(\bar{I})$ wraz z wartościami statystyk diagnostycznych został przedstawiony na Rys. 5.14. Współczynnik determinacji w obu przypadkach przyjmuje wysokie wartości. Natomiast krzywa lepiej odzwierciedla dane empiryczne dla próbek wykonanych z CEM I 52,5R, ponieważ dla tej grupy współczynnik R^2 osiąga wartość większą niż dla drugiej grupy próbek (wykonanych z CEM I 42,5R). Wartości błędu standardowego estymacji i współczynnika zmienności losowej przyjmują mniej korzystne wartości dla krzywej opisującej zależność wśród próbek wykonanych z cementu gorszej klasy, jednakże w obu przypadkach można mówić o dobrej jakości modelu dopasowania.

Tabela 5.19. Wartości współczynników zmienności V dla wyników średniej szerokości rozwarcia rysy \bar{I} [opracowanie własne]

Oznaczenie serii	V [%] dla w/s =			Oznaczenie serii	V [%] dla w/s =		
	0,4	0,5	0,6		0,4	0,5	0,6
C42	13,03	14,39	15,56	C52	9,92	8,47	9,88
C42MT	18,19	4,87	19,71	C52MT	9,04	16,01	8,84
C42MK	9,77	10,76	6,47	C52MK	10,42	9,83	6,27
C42PP	12,57	7,34	9,90	C52PP	8,76	6,97	13,51
C42CNT	13,32	9,92	13,04	C52CNT	4,92	6,54	13,03

W Tabeli 5.19 pokazano wartości współczynników zmienności pomiarów średniej szerokości rozwarcia rysy \bar{I} . Zauważono, że w 13 na 30 przypadków zróżnicowanie wartości \bar{I} nieznacznie przekroczyło poziom 10%, a dla pozostałych serii i wskaźników w/s parametr V przyjął wartości mniejsze – co świadczy o uzyskaniu wyników dobrej jakości. Przyszłościowo opracowaną procedurę pomiaru \bar{I} można bardziej dopracować poprzez ustalenie parametrów analizy obrazu wynikających z walidacji, np.: na podstawie wyników szerokości rozwarcia rysy uzyskanych w konwencjonalny sposób, czyli z wykorzystaniem przenośnych mikroskopów optycznych.

5.3.4. Interpretacja uzyskanych wyników w aspekcie procesu formowania się powierzchniowych spękań termicznych

Jak już wspomniano w rozdziale 4.1.1 skład chemiczny obu zastosowanych spoiw cementowych jest praktycznie jednakowy, co przekłada się na jednakowy skład fazowy. Tym samym ilościowa zawartość głównych faz cementowych (C3S, C2S, C3A, C4AF), a dalej hydratów będących produktami reakcji hydratacji cementu w obrębie poszczególnych wskaźników w/s nie wpływa na proces organizacji i stopień spękania powierzchni.

Próbki wykonane z CEM I 52,5R cechują się mniejszym rozmiarem klastrów (\bar{A} i \bar{L}) w porównaniu do próbek zawierających CEM I 42,5R. Czynnikiem warunkującym taki stan rzeczy jest stopień zmielenia cementu wyrażony za pomocą powierzchni właściwej Blaine'a (powierzchnia właściwa CEM I 52,5R jest o 14,6% wyższa od powierzchni właściwej CEM I 42,5R).

Aby poznać charakter oddziaływań międzycząsteczkowych należy znać skład ziarnowy proszku lub średnicę zastępczą ziaren poszczególnych cementów. Znając powierzchnię właściwą materiału proszkowego i jego gęstość można przekształcić wzór (5.5) w taki sposób, aby empirycznie wyznaczyć średnicę zastępczą ziaren [173]. Średnice zastępcze użytych do badań cementów i dodatków pucolanowych zostały przedstawione w Tabeli 5.20.

$$S_w = \frac{6}{\rho} \cdot \frac{1}{d} \quad (5.5)$$

gdzie:

- S_w – powierzchnia właściwa,
- ρ_w – gęstość właściwa,
- d – średnica zastępcza.

Tabela 5.20. Średnica zastępcza d ziaren proszków użytych w badaniach [opracowanie własne]

Proszek	Średnica zastępcza d [μm]	
Cement CEM I 42,5R	4,824	100%
Cement CEM I 52,5R	4,211	87,3%
Metakaolinit	0,154	3,2%
Mikrokrzemionka	0,133	2,8%

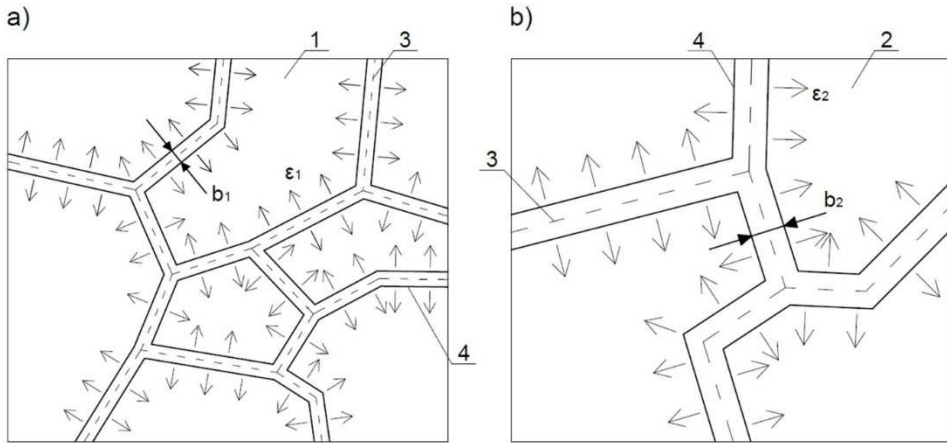
Takie podejście wprowadza uproszczenie polegające na tym, że rozmiar ziaren cementu można opisać jednym parametrem – średnicą zastępczą ziarna cementu. Natomiast w rzeczywistości cement posiada złożone uziarnienie, podlegające pod

rozkład klas ziarnowych. Stwierdzono, że zastosowanie średnicy zastępczej ziarna proszków użytych do badań (cementy, metakaolinit, mikrokrzemionka), jako parametru opisującego wielkość ziaren jest wystarczające do opisu procesu samoorganizacji struktury modyfikowanych zaczynów cementowych.

Na początkowym etapie organizacji struktury mieszaniny cement-woda pomiędzy ziarnami cementu występują siły van der Waalsa i siły kapilarne. Wraz z tworzeniem się strukturalnych klastrów wyższych poziomów zaczynają dominować te drugie oddziaływania. Ze wzoru (3.3) wynika, że wartość przyciągających sił kapilarnych jest proporcjonalna do wielkości cząstek tworzących agregat wiążący, ponieważ powierzchnia zwilżenia wzrasta wraz z rozmiarem cząstki. Ziarna cementu CEM I 52,5R mają średnicę zastępczą o 12,7% mniejszą od ziaren cementu CEM I 42,5R. W przypadku większych ziaren (CEM I 42,5R), większa siła kapilarna powoduje silniejsze przyciąganie się ziaren cementu na początkowym etapie organizacji struktury. Skutkiem tego jest nukleacja (zarodkowanie) agregatów wiążących o większych rozmiarach z powodu występowania większych ziaren cementu, lub z powodu pojawienia się możliwości fiksacji klastra składającego się ze zwiększonej liczby ziaren. Od wartości sił kapilarnych, od rozmieszczenia i stężenia fazy dyspersyjnej w ośrodku dyspergującym zależy jak duży powstanie klastr, oraz z jakiej ilości ziaren będzie się składał.

Na podstawie powyższego można wnioskować, że wraz ze zwiększaniem się rozmiarów klastra będzie również wzrastać jego energia wewnętrzna i kohezja. Wzrost co do wartości tych dwóch parametrów nie wynika tylko z większej wartości siły kapilarnej, ale także z przyrostu entalpii swobodnej (energii Gibbsa) przy tworzeniu granicy rozdziału między fazami. Mając na uwadze równania (3.1) i (3.2) można zauważyć, że entalpia tworzenia powierzchni wzrasta wraz ze wzrostem powierzchni międzyfazowej, która jest tym większa im większe są ziarna fazy dyspersyjnej. Tym samym ilość cząstek wchodzących w skład klastra i jego wielkość będzie zależeć od wielkości sił kapilarnych, natomiast w momencie fiksacji struktury klastra, siły połączenia cząstek wewnątrz agregatu (a więc wewnątrz kohezja agregatu) będą zależeć od entalpii tworzenia powierzchni międzyfazowej. W wyniku procesu hydratacji następuje dalszy docisk cząstek tworzących agregat wiążący, co jest skutkiem zachodzącej dyfuzji objętościowej i rozwoju połączeń kontaktowych między cząstkami.

Poza kohezją samego agregatu wiążącego jako podstawowego elementu samoorganizującego się należy mieć również na uwadze siły połączenia, kohezję pomiędzy poszczególnymi klastrami, które tworzą globalną strukturę materiału. A jest to o tyle istotne, że międzyklastrowe powierzchnie rozdziału są miejscem, w którym powstają rysy zarodkowe. W wyniku oddziaływań zewnętrznych (w tym przypadku – oddziaływanie szoku termicznego) pierwotne defekty struktury transformują się w rysy i spękania widoczne na powierzchni materiału. Mając na uwadze fraktalny charakter procesu samoorganizacji otrzymany obraz spękań tworzy strukturę klastrową możliwą do zaobserwowania w makroskali.



Rys. 5.15. a) i b) Szerokość rozwarcia rys po oddziaływaniu szoku termicznego w zależności od wielkości klastra; 1 – klastery K-N o powierzchni A_1 ; 2 – klastery K-N o powierzchni A_2 , gdzie $A_2 > A_1$; 3 – początkowe położenie międzyklastrowej powierzchni rozdziału; 4 – brzegi rys po odkształceniu klastrów; b_1 , b_2 – szerokość rozwarcia brzegów rysy, gdzie $b_2 > b_1$; ϵ_1 , ϵ_2 – kierunek i wielkość odkształceń objętościowych klastrów, gdzie $\epsilon_2 > \epsilon_1$ [opracowanie własne]

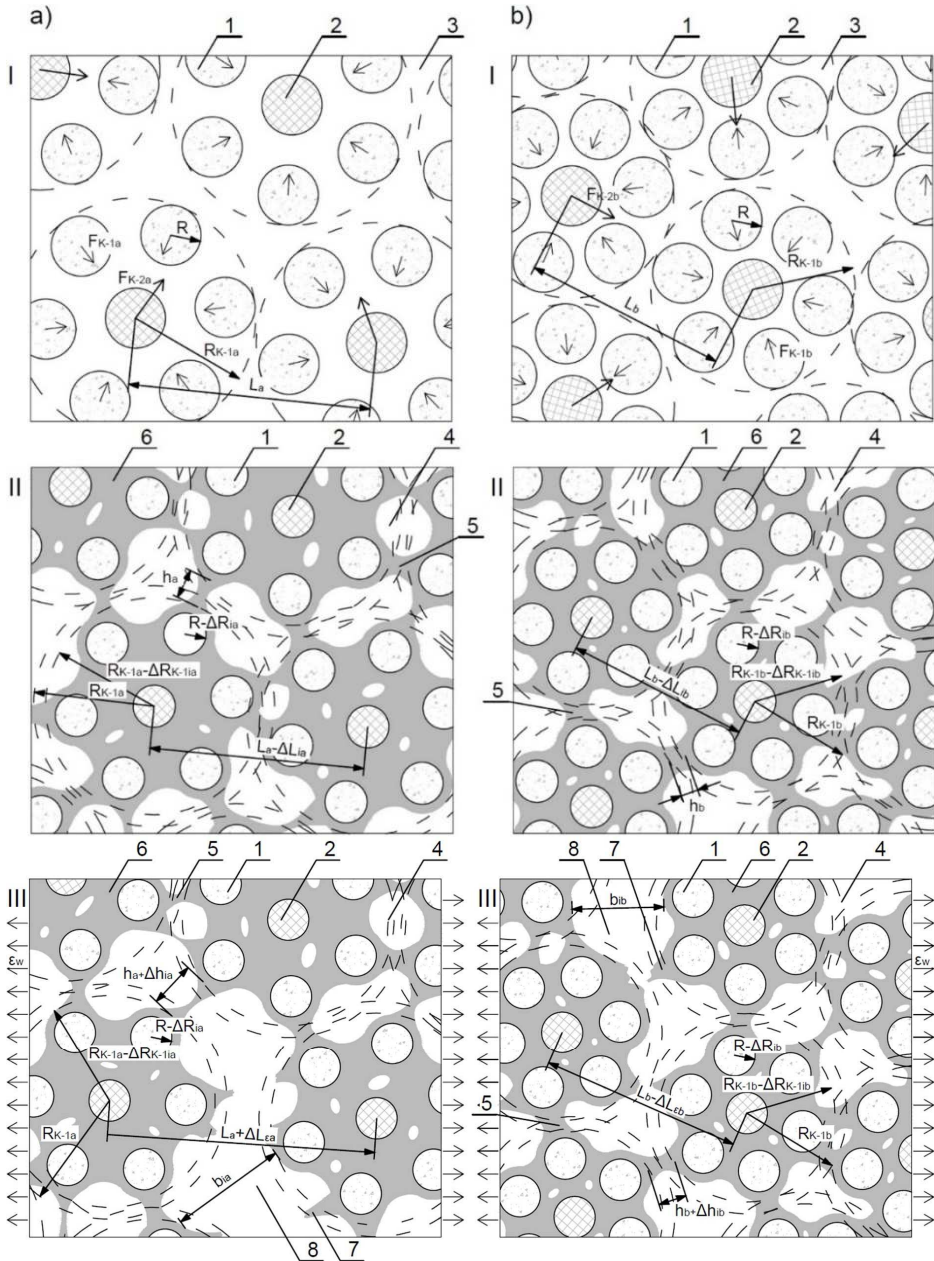
Odkształcenia objętościowe poszczególnych klastrów są zależne od ich rozmiarów, i tak są one większe im większy jest klastery. Tym samym, analizując strukturę klastrową w skończonej objętości materiału można zauważyć, że w wyniku zerwania połączeń kontaktowych pomiędzy cząstkami dwóch sąsiednich klastrów na skutek odkształceń objętościowych, poszczególne klastry oddalają się od siebie. Wzrost odległości pomiędzy międzyklastrowymi powierzchniami rozdziału dwóch sąsiadujących ze sobą klastrów będzie tym większy im większe są odkształcenia objętościowe samych klastrów. Skutkiem tego procesu na wyższym poziomie niejednorodności strukturalnej (na poziomie klastra K-N) będzie powstawanie rys i spękań o zwiększającej się rozwarości wraz z rozmiarem klastrów, co schematycznie zostało pokazane na Rys. 5.15. Zjawisko to zostało zaobserwowane w badaniach. Najbardziej jest to widoczne w przypadku analizy otrzymanych wyników w kryterium podziału badanych próbek ze względu na wartość wskaźnika w/s , gdzie dla każdej serii powyższa zależność została zaobserwowana.

Siła połączenia między klastrami zmniejsza się wraz ze wzrostem odległości pomiędzy klastrami, a więc i ze wzrostem rozmiarów klastra. Skutkiem tego jest spadająca kohezja materiału jako całości, a badana próbka ulega destrukcji przy coraz to mniejszych obciążeniach. Zjawisko to potwierdzono w badaniach wytrzymałości mechanicznej modyfikowanych kompozytów cementowych, gdzie najniższe wytrzymałości uzyskiwały próbki o wyższym wskaźniku w/s , a więc i o największych rozmiarach klastrów i jednocześnie o największych szerokościach rozwarcia rys.

Zauważono, że wartości parametrów \bar{A} , \bar{L} i \bar{I} wzrastają wraz ze wzrostem wskaźnika w/s . Ta zależność została zaobserwowana we wszystkich badanych seriach i wynika z faktu, że w momencie zmniejszania ilości cementu w objętości próbki, zmniejsza się także gęstość zaczynu cementowego. Towarzyszy temu wzrost stopnia rozproszenia cementu w analizowanej przestrzeni, co skutkuje bardziej równomiernym rozłożeniem wartości sił kapilarnych i oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy ziarnami. Ziarna w początkowym etapie organizacji struktury przemieszczają się na większe odległości w celu fiksacji agregatu wiążącego, niż by to miało miejsce w przypadku występowania większego stężenia ziaren fazy dyspersyjnej. Tym samym odległości pomiędzy centrami klastrów zwiększają się, a w międzyklastrowej powierzchni rozdziału powstają połączenia kontaktowe o zmniejszonej wytrzymałości. Taki stan powoduje, że połączenie kontaktowe pomiędzy klastrami zostaje zerwane przy niższej wartości obciążenia zewnętrznego, a powstaje rysa w znacznym stopniu warunkuje miejsce i kierunek propagacji dalszych spękań.

Część wody w trakcie procesu hydratacji odparowuje z objętości próbki, co skutkuje powstaniem wolnych przestrzeni pomiędzy hydratami, które wypełnione są powietrzem. Zjawisko to nasila się w momencie kiedy zwiększa się ilość wody w materiale kosztem zmniejszania zawartości cementu. Większa porowatość materiału, oraz mniejsza zawartość ziaren cementu w próbce powoduje powstanie mniejszej ilości połączeń kontaktowych pomiędzy cząstkami należącymi do sąsiednich klastrów, co obniża wypadkową kohezję materiału.

Zmniejszenie ilości ziaren cementu w jednostce objętości wpływa na zwiększenie wielkości hydratów i jednocześnie zmniejszenie stopnia ich wzajemnego przewiązania. Zjawisko dyfuzji objętościowej jest mniej zintensyfikowane, niż miałyby to miejsce w przypadku większego stężenia ziaren cementu w próbce. Mniejsza siła docisku cząstek do siebie towarzyszy ograniczeniu w zbliżaniu się ziaren cementu do siebie w następstwie procesu jego hydratacji. Wszystkie opisane powyżej zależności sprzyjają tworzeniu się klastrów o większych rozmiarach i większych szerokościach rys pomiędzy klastrami, a schematycznie zostało to zamodelowane i pokazane na Rys. 5.16.



Rys. 5.16. Wpływ wskaźnika w/s na rozmiar klastra i szerokość rozwarcia rysy: a) duży wskaźnik w/s , b) mały wskaźnik w/s ; I – początkowy układ ziaren cementu w środowisku wodnym; II – tworzenie się strukturalnych klastrow w wyniku procesu hydratacji cementu; III – formowanie się rys w materiale w wyniku działania odkształceń objętościowych materiału [opracowanie własne]

W opisie wpływu stężenia fazy dyspersyjnej na rozmiary klastrów i szerokość rozwarcia rysy (Rys. 5.16) użyto następujących oznaczeń: 1 – ziarna okalające; 2 – ziarno strukturotwórcze; 3 – środowisko wodne; 4 – pory powietrzne; 5 – połączenie kontaktowe pomiędzy ziarnami sąsiednich klastrów; 6 – produkty hydratacji cementu; 7 – miejsca rozerwania połączenia kontaktowego; 8 – strefa powstawania i propagacji rysy zarodkowej; R – promień początkowy ziarna okalającego klastra K-1; F_{K-1a} , F_{K-1b} – wypadkowa siła oddziaływania międzycząsteczkowego ziaren okalających klastra K-1, gdzie $F_{K-1a} < F_{K-1b}$; F_{K-2a} , F_{K-2b} – wypadkowa siła oddziaływania pomiędzy klastrami K-1, tworzącymi klastr K-2 wyższego poziomu, gdzie $F_{K-2a} < F_{K-2b}$; R_{K-1a} , R_{K-1b} – promień klastra K-1, gdzie $R_{K-1a} > R_{K-1b}$; L_a , L_b – odległość początkowa pomiędzy centrami klastrów K-1, gdzie $L_a > L_b$; ΔR_{ia} , ΔR_{ib} – zmniejszenie promienia strefy niehydratyzowanej; ΔR_{K-1ia} , ΔR_{K-1ib} – zmiana promienia klastra K-1 po jego fiksacji, gdzie $\Delta R_{K-1ia} > \Delta R_{K-1ib}$; ΔL_{ia} , ΔL_{ib} – zmniejszenie odległości pomiędzy centrami klastrów K-1 na skutek oddziaływań międzyklastrowych, gdzie $\Delta L_{ia} > \Delta L_{ib}$; h_a , h_b – długość połączenia kontaktowego pomiędzy ziarnami klastrów K-1, gdzie $h_a > h_b$; Δh_{ia} , Δh_{ib} – zmiana długości połączenia kontaktowego pomiędzy klastrami K-1; b_{ia} , b_{ib} – szerokość rozwarcia brzegów rysy zarodkowej, gdzie $b_{ia} > b_{ib}$; ε_w – wypadkowa odkształcenia objętościowego będącą efektem oddziaływań wewnętrznych i zewnętrznych; ΔL_{ca} , ΔL_{cb} – zmiana odległości pomiędzy centrami klastrów na skutek wypadkowego odkształcenia.

Zaczyn cementowy modyfikowany mikrokrzemionką uzyskał najmniejsze wartości wszystkich trzech badanych parametrów stereologicznych (\bar{A} , \bar{L} i \bar{I}) spośród wszystkich badanych serii. Zastosowanie mikrokrzemionki powoduje znaczne zmniejszenie porowatości zaczynu cementowego i modyfikuje korzystnie jego właściwości poprzez wiązanie wodorotlenku wapniowego. W wyniku tego procesu powstają uwodnione krzemiany wapnia cechujące się dużą wytrzymałością i trwałością. Powstanie nadliczbowej fazy CSH dodatkowo spaja strukturę (zasklepiane są rysy technologiczne) materiału oraz połączenia kontaktowe pomiędzy cząstkami mogą osiągać większe rozmiary i większą lokalną wytrzymałość. Bezpośrednio przekłada się to na wzrost energii jaką trzeba dostarczyć do próbki aby powstałe naprężenia spowodowały rozerwanie połączeń kontaktowych. Fizyko-chemiczne wzmocnienie materiału powoduje jego wzrost kohezji, a zredukowana porowatość i dodatkowa faza CSH nie pozwala na tworzenie się struktur klastrowych o dużych rozmiarach i o znacznych odległościach pomiędzy międzyklastrowymi powierzchniami rozdziału (mikrorysy o dużej rozwarości).

Dodatkowo warto zauważyć, że zaczyn cementowy z mikrokrzemionką cechował się najmniejszymi wartościami przyrostu skurczu liniowego po oddziaływaniu szoku termicznego (Rys. 5.9) ze wszystkich badanych próbek. Świadczy to o małej odkształcalności objętościowej materiału w wyniku oddziaływania efektu zewnętrznego, a więc i o małej odkształcalności samych klastrów. We wcześniejszych rozważaniach wykazano, że im klastry cechują się mniejszymi

odkształceniami objętościowymi tym odległość pomiędzy międzyklastrowymi powierzchniami rozdziału będzie również mniejsza. W wyniku obciążenia termicznego na powierzchni zaczynu powstała „gęsta” sieć spękań (małe rozmiary klastrow) z rysami o bardzo małej rozwarości.

Próbki zaczynu cementowego zawierające w sobie dodatek metakaolinitu cechowały się większymi wartościami parametrów \bar{A} i \bar{L} w porównaniu do próbek klasycznego zaczynu cementowego. Jednakże szerokość rozwarcia rysy \bar{I} była zróżnicowana w zależności od klasy zastosowanego cementu. Metakaolinit jako reaktywny mikrowypełniacz, podobnie jak mikrokrzemionka uszczelnia strukturę materiału cementowego na skutek reakcji z wodorotlenkiem wapnia. W wyniku tego procesu powstaje szereg związków na które składają się uwodnione gliniany, krzemiany i glinokrzemiany wapnia, które pod względem składu i struktury zbliżone są do produktów hydratacji cementu. W przypadku zastosowanego w badaniach dodatku jego aktywność pucolanowa i średni rozmiar ziaren wypełniacza są większe od odpowiadających parametrów mikrokrzemionki. Wymienione wyżej cechy mogą być przyczynkiem do tworzenia się strukturalnych klastrow o zwiększonych rozmiarach.

Jak już wspomniano wcześniej rozmiar klastrow w głównej mierze zależy od odkształceń objętościowych materiału. Procesy fizyko-chemiczne zachodzące w strukturze zaczynu cementowego z dodatkiem metakaolinitu powodują jego większą odkształcalność pod wpływem szoku termicznego, w porównaniu do próbek klasycznego zaczynu cementowego (Rys. 5.9). Tym samym sprzyja to formowaniu się klastrow o zwiększonych rozmiarach, ale duże zagęszczenie połączeń kontaktowych powstałe na skutek reakcji pucolanowej pomiędzy ziarnami sąsiednich klastrow może dodatkowo spajać strukturę materiału, ograniczając wzrost odległości pomiędzy międzyklastrowymi powierzchniami rozdziału.

Zastosowanie włókien polipropylenowych do zaczynu cementowego spowodowało podwyższenie wartości parametrów \bar{A} , \bar{L} i \bar{I} w przypadku próbek wykonanych z CEM I 42,5R, oraz obniżenie – dla próbek wykonanych z CEM I 52,5R, odnosząc wyniki do próbek serii C42 i C52. Obecność zbrojenia rozproszony w matrycy cementowej powoduje powstanie nieciągłości w jej fizyko-chemicznej strukturze. Z drugiej jednak strony materiał spaja się mechanicznie, dzięki czemu zaczyn cementowy wykazuje zwiększoną wytrzymałość na rozciąganie – co zostało potwierdzone w badaniach. W takim przypadku pomiędzy klastrami można wyróżnić dwojaki charakter połączenia – przewiązanie klastrow włóknami polipropylenowymi i standardowe połączenia kontaktowe stworzone z produktów hydratacji cementu.

Zaczyn cementowy z włóknami, wykonany z cementu o mniejszym stopniu rozdrobnienia (CEM I 42,5R) wykazał większy przyrost odkształceń skurczowych po przyłożeniu obciążenia termicznego niż próbki serii C42. Powyższa sytuacja potwierdza zależność, że im większe odkształcenia objętościowe materiału, tym większe rozmiary klastrow. Interesującą obserwacją jest natomiast fakt,

że w przypadku próbek wykonanych z CEM I 52,5R zależność ta nie jest spełniona – przyrost odkształceń po szoku termicznym jest większy, a rozmiary klastrow i szerokości rozwarcia rys są mniejsze. Włókna polipropylenowe topią się już w temperaturze około 150°C co powoduje zwiększenie porowatości zaczynu – m.in. autor prawidłowość tą potwierdził w swoich wcześniejszych badaniach [179]. Większa porowatość materiału sprzyja powstawaniu klastrow o większych rozmiarach – co tłumaczy zależności otrzymane na próbkach serii C42PP. Natomiast odmienny charakter opisywanego zjawiska w przypadku próbek wykonanych z cementu o większym rozdrobieniu (C52PP) wymaga dalszej analizy. Jednym z powodów może być występowanie pewnego krytycznego stosunku wielkości ziaren cementu (np.: reprezentowanej przez średnicę zastępczą ziarna) do długości lub średnicy włókna polipropylenowego, którego przekroczenie skutkuje powstaniem optymalnego rozkładu sił kapilarnych w przestrzeni materiału, sprzyjającego tworzeniu się klastrow o mniejszych rozmiarach. Puste przestrzenie po stopionych włóknach polipropylenowych są wtedy miejscem wzrostu i propagacji rysy, co zauważono w trakcie badań po wyjęciu próbek z pieca – znaczna większość spękań powierzchniowych występuje w miejscach, gdzie wcześniej występowały włókna zbrojenia rozproszonego.

Modyfikacja zaczynu cementowego nanorurkami węglowymi spowodowała powstanie klastrow o największych rozmiarach i największej szerokości rozwarcia rys ze wszystkich badanych serii zaczynu cementowego. Również i przyrost odkształceń skurczowych po szoku termicznym był największy ze wszystkich badanych materiałów, co potwierdza zależność: większe odkształcenia objętościowe – większe rozmiary klastrow. Jednakże w tym przypadku czynnikiem decydującym jest gęstość zaczynu cementowego, która w przypadku próbek serii C42CNT i C52CNT była zdecydowanie najmniejsza. Zastosowanie nanorurek węglowych jako wodnej dyspersji w obecności środka powierzchniowo czynnego (SDS) spowodowało, że zaczyn cementowy w trakcie mieszania wykazywał właściwości pienne. Wyżej wykazano już na przykładzie wpływu wskaźnika w/s , że wraz ze spadkiem gęstości materiału, tworzą się klastry o coraz to większych rozmiarach, i co raz to większych odległościach pomiędzy międzyklastrowymi powierzchniami rozdziału. Tym samym na podstawie przeprowadzonych badań praktycznie niemożliwym jest określenie w jaki sposób sam dodatek nanorurek węglowych wpływa na proces organizacji powierzchniowych spękań termicznych modyfikowanego zaczynu cementowego.

5.4. Relacje pomiędzy właściwościami materiałowymi zaczynów, a charakterystykami spękań

5.4.1. Zależności parametrów mechanicznych od cech geometrycznych spękań

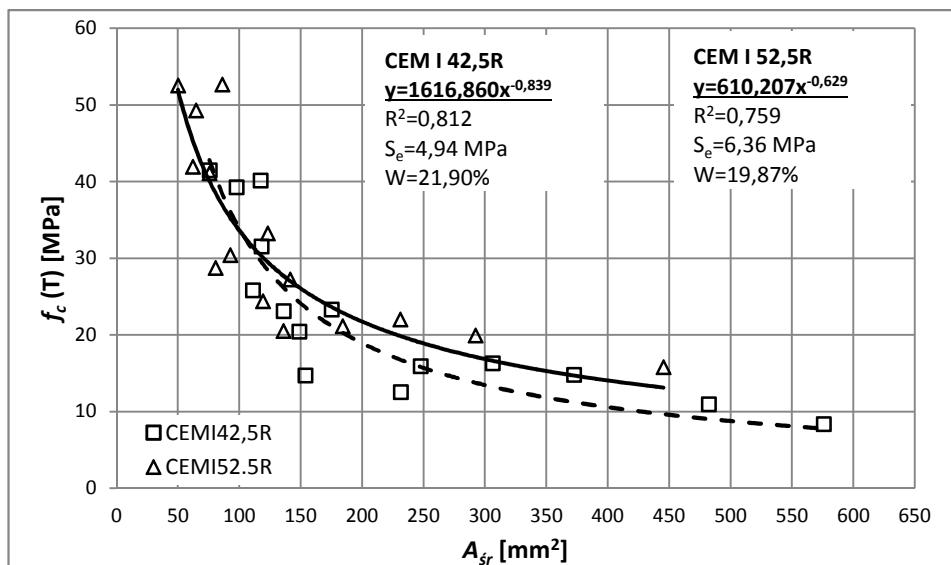
W Tabeli 5.21 przedstawiono wartości współczynników korelacji ρ pomiędzy zmierzonymi parametrami stereologicznymi (\bar{A} i \bar{L}), a średnimi wartościami wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie, oraz kruchości modyfikowanych zaczynów cementowych, po oddziaływaniu szoku termicznego. W poniższej analizie pominięto zależności pomiędzy parametrami mechanicznymi, a średnią długością linii obwodu klastra, ponieważ w rozdziale 5.3.2 wykazano ścisłą zależność pomiędzy parametrami \bar{A} i \bar{L} . Jak już wspomniano wcześniej, wyniki badań wskazują na podstawową zależność cech geometrycznych spękań termicznych od wielkości ziaren cementu, a tym samym – klasy zastosowanego cementu. Z tego też faktu współczynniki korelacji przedstawiono w dwóch grupach: bez jakiegokolwiek podziału i z podziałem ze względu na klasę zastosowanego cementu.

Wartości współczynników korelacji jednoznacznie wskazują na zasadność opracowania dwóch grup zależności uwzględniających podział ze względu na klasę zastosowanego cementu. W każdym przypadku co najmniej jeden współczynnik korelacji wynikający z podziału wyników osiągnął wartość większą od odpowiedniego współczynnika obliczonego bez jakiegokolwiek podziału. Dodatkowo w 4 przypadkach z 6 wartości korelacji z podziałem na CEM I 42,5R i CEM I 52,5R są w obu przypadkach wyższe od korelacji bez podziału. Jedynie dla zależności $f_c(T)-\bar{A}$ i $(f_{cf}/f_c(T))-\bar{A}$ uzyskane wartości współczynników korelacji sugerują, że do opisu tych relacji, z dużą dokładnością można zdefiniować jedną krzywą dla wszystkich zbadanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych.

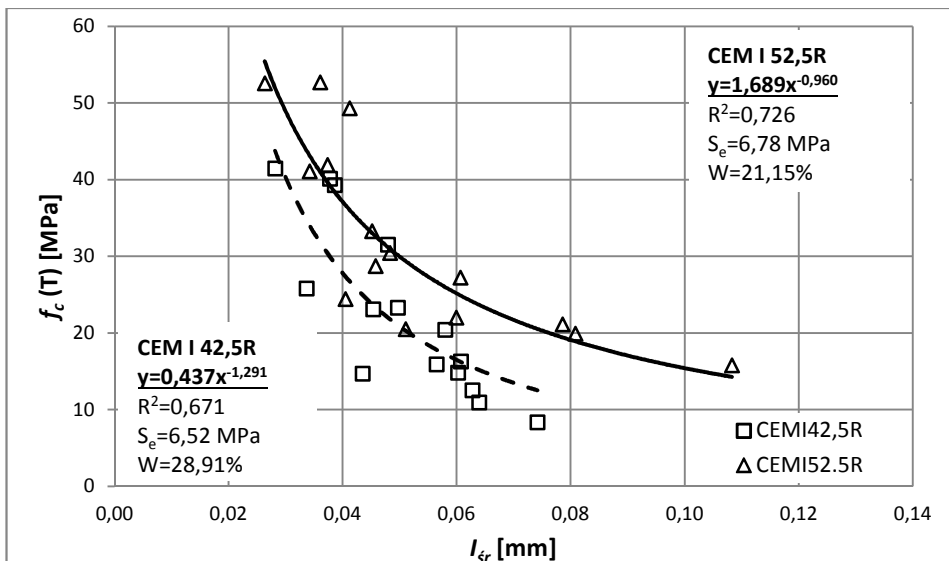
Tabela 5.21. Wartości współczynników korelacji ρ pomiędzy parametrami geometrycznymi spękań, a określonymi cechami mechanicznymi [opracowanie własne]

Parametr stereologiczny	Cecha mechaniczna								
	$f_c(T)$	$f_{cf}(T)$	$f_{cf}/f_c(T)$	$f_c(T)$		$f_{cf}(T)$		$f_{cf}/f_c(T)$	
				CEM I 42,5R	CEM I 52,5R	CEM I 42,5R	CEM I 52,5R	CEM I 42,5R	CEM I 52,5R
\bar{A}	-0,75	-0,37	0,67	-0,76	-0,72	-0,64	-0,54	0,76	0,62
\bar{L}	-0,69	-0,48	0,35	-0,85	-0,76	-0,68	-0,53	0,72	0,66

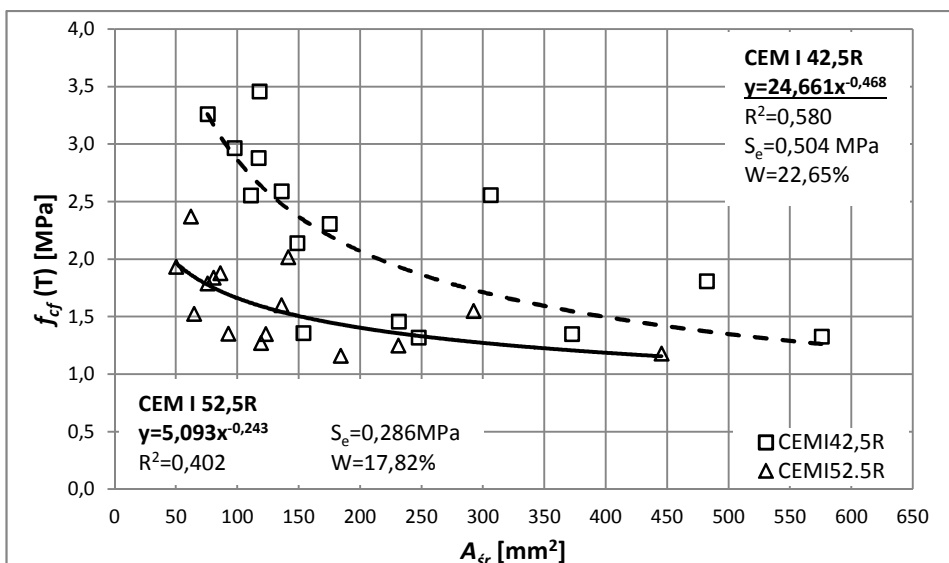
Na Rys. 5.17–5.22 przedstawiono odpowiednio zależności $f_c(T)-\bar{A}$, $f_c(T)-\bar{I}$, $f_{cf}(T)-\bar{A}$, $f_{cf}(T)-\bar{I}$, $(f_{cf}/f_c(T))-\bar{A}$ i $(f_{cf}/f_c(T))-\bar{I}$. W każdym z przypadków do opisu zależności zastosowano dwie krzywe dzielące uzyskane wyniki ze względu na klasę użytego cementu. W pierwszych 4 zależnościach, ze względu na charakter kształtowania się relacji, do ich opisu zastosowano krzywą w postaci funkcji potęgowej. Jedynie w dwóch ostatnich zależnościach, w przypadku wyników uzyskanych na próbkach wykonanych z CEM I 42,5 zdecydowano się na opisanie relacji krzywą wykładniczą, z powodu lepszego odzwierciedlenia zachodzącej zależności. Dla każdej krzywej obliczone zostały niewiadome współczynniki wykorzystując metodę najmniejszych kwadratów. Obliczenia zostały przeprowadzone w programie *Microsoft Excel* z oficjalnym dodatkiem *Solver* (patrz roz. 5.3.2). W celu oceny jakości dopasowania krzywej do danych empirycznych obliczono statystyki diagnostyczne, w tym: współczynnik determinacji – R^2 , błąd standardowy estymacji – S_e , oraz współczynnik zmienności losowej W . Powyższe parametry odpowiednio były obliczane wg wzorów (5.2), (5.3) i (5.4).



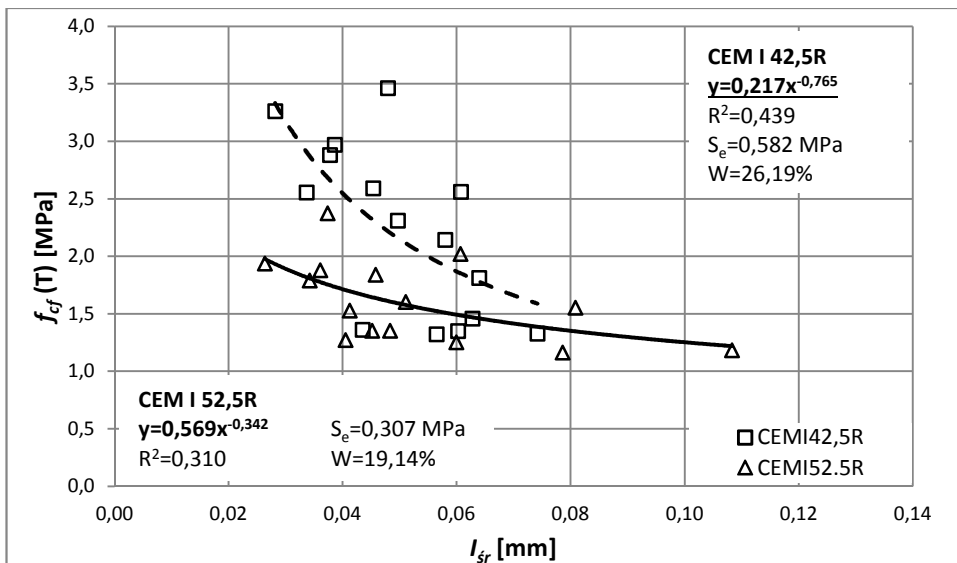
Rys. 5.17. Zależność wytrzymałości na ściskanie po szoku termicznym $f_c(T)$ od pola powierzchni klastra \bar{A} w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]



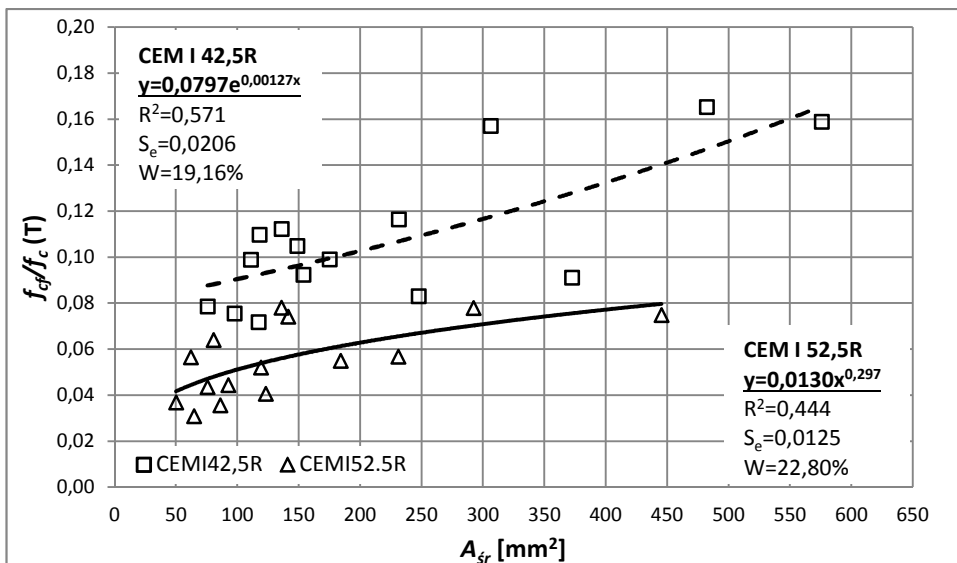
Rys. 5.18. Zależność wytrzymałości na ściskanie po szoku termicznym $f_c(T)$ od szerokości rozwarcia rysy \bar{l} w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]



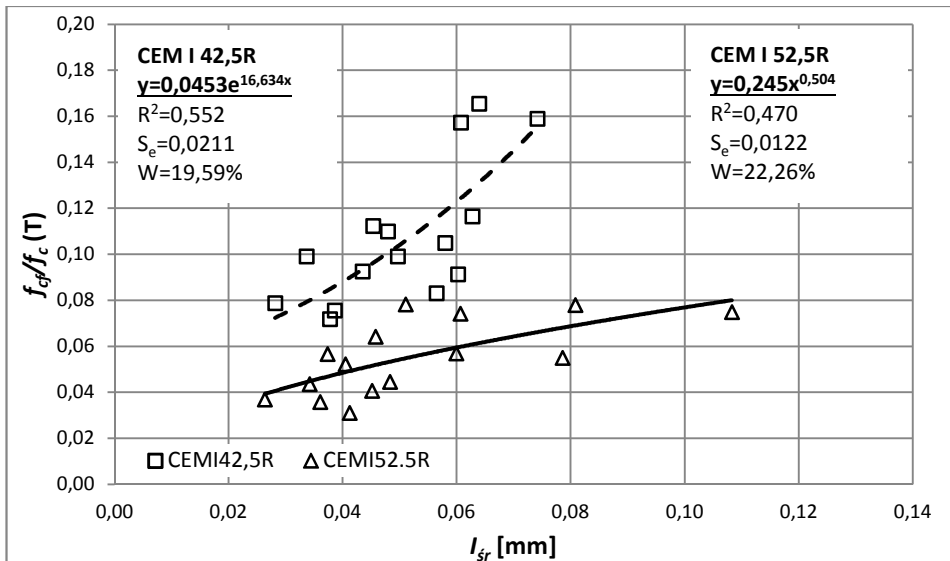
Rys. 5.19. Zależność wytrzymałości na rozciąganie po szoku termicznym $f_{cf}(T)$ od pola powierzchni kłastera \bar{A} w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]



Rys. 5.20. Zależność wytrzymałości na rozciąganie po szoku termicznym $f_{cf}(T)$ od szerokości rozwarcia rysy \bar{l} w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]



Rys. 5.21. Zależność kruchości po szoku termicznym $f_{cf}/f_c(T)$ od pola powierzchni klastra \bar{A} kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]



Rys. 5.22. Zależność kruchości po szoku termicznym $f_{cf}/f_c(T)$ od szerokości rozwarcia rysy \bar{l} w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]

Zauważono, że wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie spada wraz ze wzrostem rozmiaru klastra i szerokości rozwarcia rysy. Podobną zależność zaobserwowano w przypadku kruchości. Tym samym materiał potrafi przenieść większe obciążenie im więcej powstało klastrów na jego powierzchni, ale należy pamiętać że towarzyszy temu spadek odległości pomiędzy krawędziami klastrów. W trakcie badań zaobserwowano także, że zniszczenie materiału w badaniu wytrzymałości na rozciąganie przechodzi zawsze przez międzyklastrowe powierzchnie rozdziału.

Zależności $f_c(T) - \bar{A}$ (Rys. 5.17) można z dobrą dokładnością opisać zaproponowanymi krzywymi. Współczynniki R^2 są powyżej wartości 0,75, a wartości współczynników zmienności losowej W (21,90% i 19,87%) wskazują na niedużą zmienność zmiennej zależnej w stosunku do zaproponowanej krzywej. Lepsze dopasowanie krzywej do danych empirycznych uzyskano jednak w przypadku zależności dla próbek wykonanych z CEM I 42,5R. Krzywe potęgowe opisujące zależności $f_c(T) - \bar{l}$ (Rys. 5.18) cechują się nieco gorszymi parametrami dopasowania. Dla próbek wykonanych z CEM I 42,5R współczynnik determinacji osiąga wartość 0,671, a dla próbek z CEM I 52,5R – 0,726. Odpowiednio również wzrosły wartości S_e i W .

Krzywe zaproponowane do opisanie zależności $f_{cf}(T) - \bar{A}$ (Rys. 5.19) nie cechują się tak dobrymi parametrami dopasowania jak wyżej (CEM I 42,5R – 0,58;

CEM I 52,5R – 0,40). Powodem tego jest większy rozrzut wartości zmiennej zależnej dla obydwu grup wyników. Jednakże odchylenie błędu standardowego estymacji od średniej wartości zmiennej zależnej jest na porównywalnym poziomie jak dla zależności $f_c(T)-\bar{A}$ (a nawet dla CEM I 52,5R, W osiąga wartość mniejszą równą 17,82%), co mimo wszystko świadczy o dobrej jakości dopasowania krzywych estymacji. Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie opisanie zależności $f_{cf}(T)-\bar{I}$ (Rys. 5.20) krzywymi uzależnionymi od klasy zastosowanego cementu daje gorsze parametry dopasowania w porównaniu do zależności $f_{cf}(T)-\bar{A}$. Dla próbek wykonanych z CEM I 42,5R współczynnik R^2 osiągnął wartość 0,44, a dla CEM I 52,5R – 0,31. Wartości współczynnika R^2 pozornie wskazują na nie najlepszą jakość krzywych estymacji, jednakże współczynnik zmienności losowej W osiąga wartości 26,19% i 19,14%, co świadczy o zadowalającej fluktuacji błędu standardowego estymacji S_e wokół średniej wartości zmiennej zależnej.

Wartości współczynnika R^2 dla krzywych opisujących zależność $f_{cf}f_c(T)-\bar{A}$ (Rys. 5.21) wynoszą 0,57 i 0,44 odpowiednio dla próbek wykonanych z CEM I 42,5R i CEM I 52,5R. Wartości współczynników zmienności losowej kształtują się w obrębie 20%. Bardzo podobne parametry dopasowania cechują krzywe opisujące zależność $f_{cf}f_c(T)-\bar{I}$ (Rys. 5.22) – R^2 przyjmuje wartości odpowiednio 0,55 i 0,47, a współczynnik zmienności losowej również oscyluje wokół wartości równej 20%. Tym samym jakość dopasowania krzywych opisujących kruchość modyfikowanych zaczynów cementowych w odniesieniu do charakterystyk geometrycznych klastrów uznano za zadowalającą.

5.4.2. Zależności parametrów fizycznych od cech geometrycznych spękań

Współczynniki korelacji ρ pomiędzy określonymi parametrami stereologicznymi (\bar{A} i \bar{I}), a średnimi wartościami gęstości pozornej, całkowitego skurczu po szoku termicznym i wartościami przyrostu odkształceń skurczowych w wyniku obciążenia termicznego dla modyfikowanych zaczynów cementowych, zostały przedstawione w Tabeli 5.22. Podobnie jak w pkt. 5.4.1 pominięto określenie zależności pomiędzy średnią długością linii obwodu klastra, a zbadanymi parametrami fizycznymi. Współczynniki korelacji zostały przedstawione w dwóch grupach: bez jakiegokolwiek podziału i z podziałem ze względu na klasę użytego cementu do wykonania próbek.

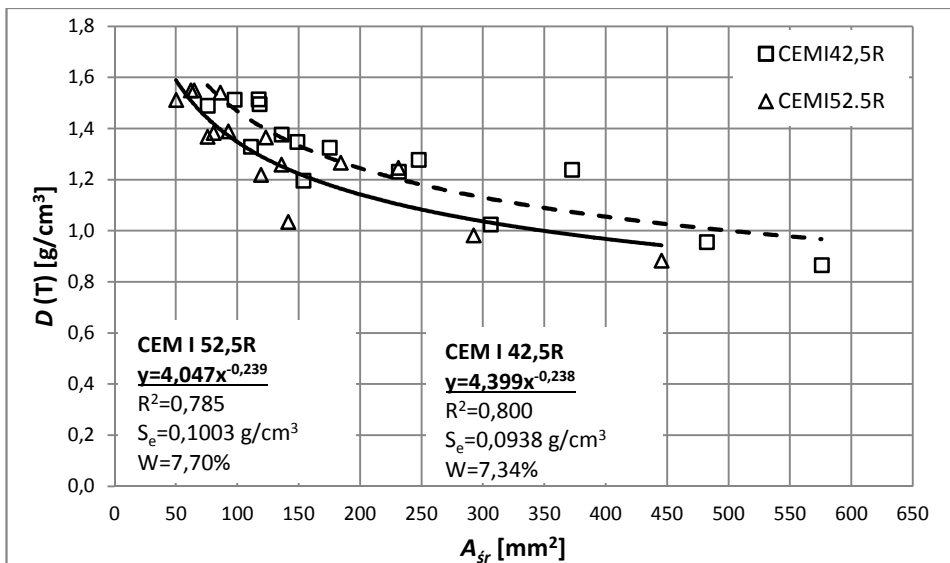
Podobnie jak wyżej uzyskane wartości współczynników korelacji również wskazują na poprawność rozpatrywania zależności cechy fizyczne - parametry stereologiczne w dwóch grupach, uwzględniających podział ze względu na klasę użytego cementu do wykonania próbek. W 4 z 6 przypadków wartości współczynnika korelacji uwzględniające podział na CEM I 42,5R i CEM I 52,5R są oba wyższe w porównaniu do korelacji bez podziału, a w pozostałych 2 – jedna wartość jest wyższa. Uzyskane wartości współczynnika korelacji wskazują, że dla zależności $\Delta s(T)-\bar{A}$ i $\Delta s(T)-\bar{I}$ można zastosować po jednej krzywej, które z dużą dokładnością mogłyby opisać występującą zależność bez podziału wyników na

grupy zróżnicowane klasą użytego cementu. Dodatkowo warto zauważyć że zbadane cechy fizyczne są bardziej skorelowane z parametrami stereologicznymi, niż cechy mechaniczne.

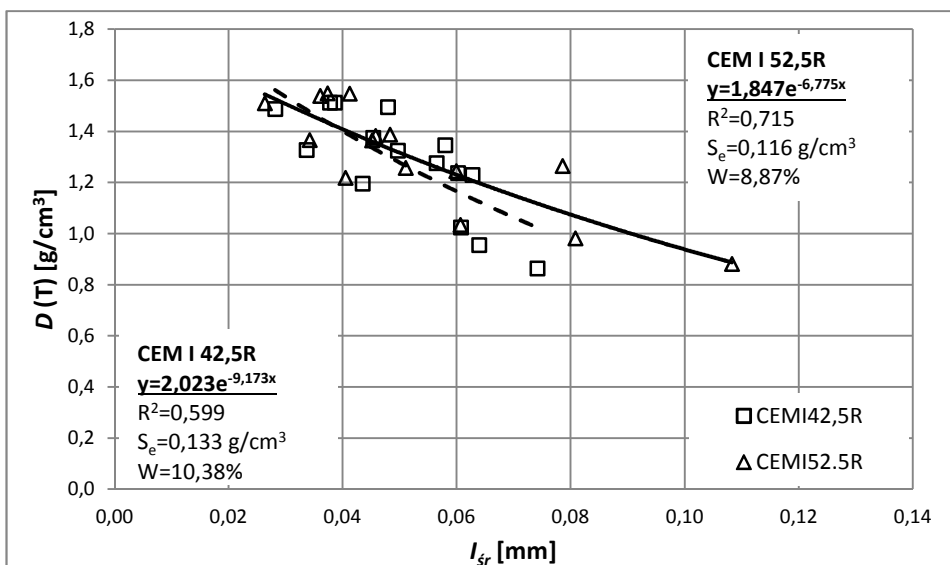
Tabela 5.22. Wartości współczynników korelacji ρ pomiędzy parametrami geometrycznymi spękań, a określonymi cechami fizycznymi [opracowanie własne]

Parametr stereologiczny	Cecha fizyczna								
	$D (T)$	$s_{28} (T)$	$\Delta s (T)$	$D (T)$		$s_{28} (T)$		$\Delta s (T)$	
				CEM I 42,5R	CEM I 52,5R	CEM I 42,5R	CEM I 52,5R	CEM I 42,5R	CEM I 52,5R
\bar{A}	-0,84	0,83	0,75	-0,90	-0,85	0,91	0,86	0,82	0,74
\bar{I}	-0,79	0,88	0,82	-0,79	-0,84	0,94	0,88	0,93	0,81

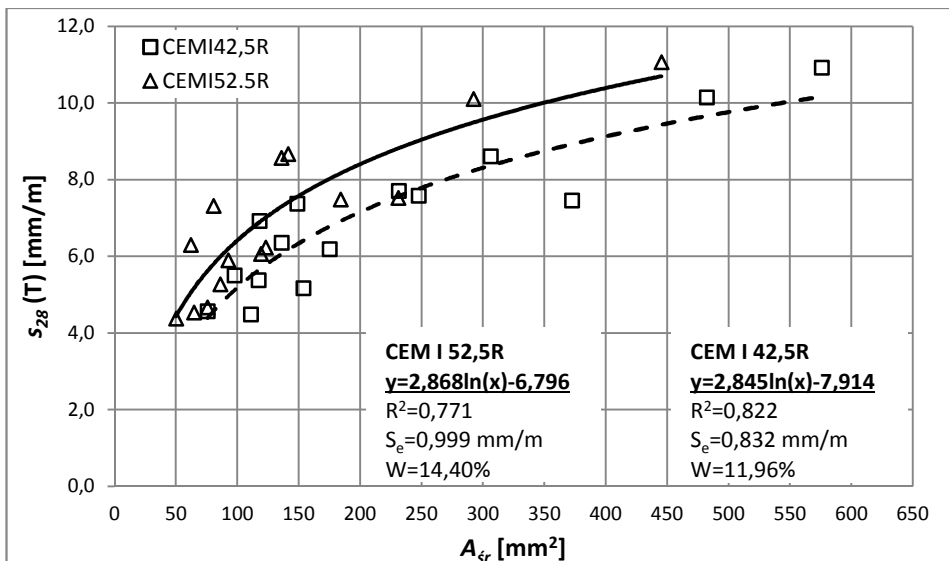
Na Rys. 5.23–5.28 przedstawiono odpowiednio zależności $D (T)-\bar{A}$, $D (T)-\bar{I}$, $s_{28} (T)-\bar{A}$, $s_{28} (T)-\bar{I}$, $\Delta s (T)-\bar{A}$ i $\Delta s (T)-\bar{I}$. Każdą zależność opisano dwiema krzywymi z warunku klasy zastosowanego cementu. Charakter kształtowania się poszczególnych relacji jest zróżnicowany. I tak do opisu zależności $D (T)-\bar{A}$ zastosowano krzywe potęgowe, $D (T)-\bar{I}$ – krzywe wykładnicze, $s_{28} (T)-\bar{A}$ – krzywe logarytmiczne, $s_{28} (T)-\bar{I}$ – jedną krzywą logarytmiczną i jedną wykładniczą, $\Delta s (T)-\bar{A}$ – krzywe logarytmiczne, $\Delta s (T)-\bar{I}$ – jedną krzywą logarytmiczną i jedną potęgową. Podobnie jak w pkt. 5.4.1 niewiadome współczynniki obliczono z użyciem dodatku *Solver* do *Microsoft Excel*, wykorzystując założenia metody najmniejszych kwadratów. Jakość dopasowania krzywych do danych empirycznych oceniono na podstawie statystyk diagnostycznych R^2 , S_e i W .



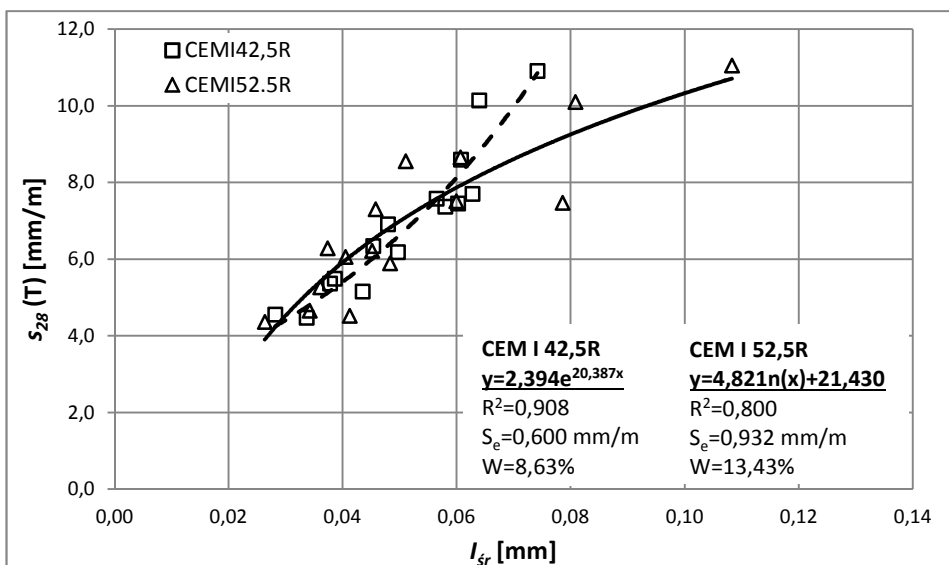
Rys. 5.23. Zależność gęstości pozornej po szoku termicznym $D(T)$ od pola powierzchni klastra \bar{A} w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]



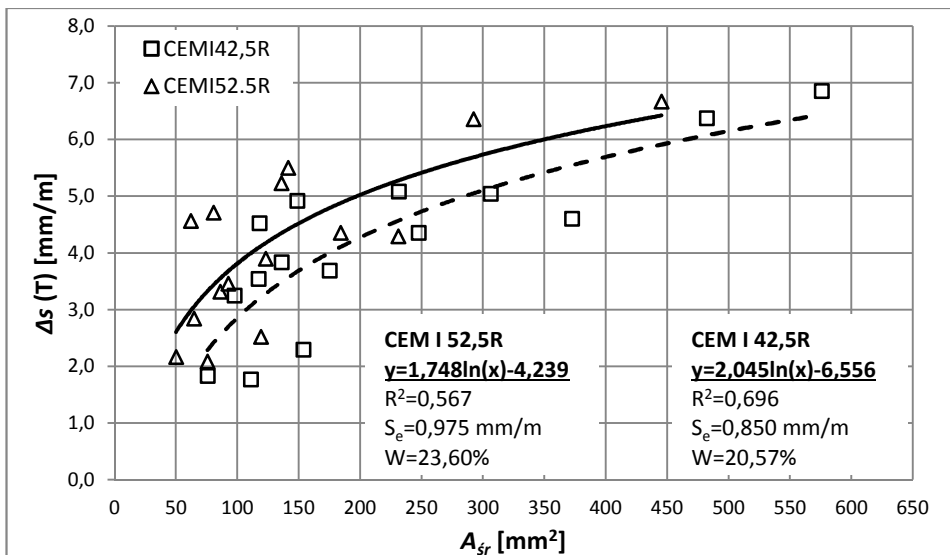
Rys. 5.24. Zależność gęstości pozornej po szoku termicznym $D(T)$ od szerokości rozwarcia rysy \bar{I} w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]



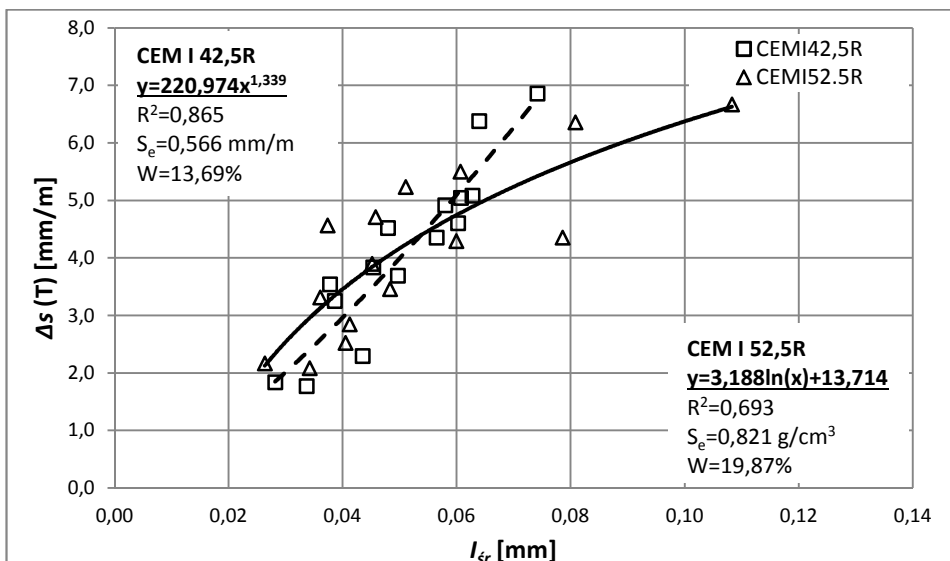
Rys. 5.25. Zależność skurczu po szoku termicznym $s_{28}(T)$ od pola powierzchni klastra \bar{A} w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]



Rys. 5.26. Zależność skurczu po szoku termicznym $s_{28}(T)$ od szerokości rozwarcia rysy \bar{I} w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]



Rys. 5.27. Zależność przyrostu odkształceń skurczowych po szoku termicznym $\Delta s (T)$ od pola powierzchni kłustra \bar{A} w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]



Rys. 5.28. Zależność przyrostu odkształceń skurczowych po szoku termicznym $\Delta s (T)$ od szerokości rozwarcia rysy \bar{l} w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]

Zaobserwowano spadek gęstości pozornej modyfikowanych zaczynów cementowych wraz ze wzrostem rozmiaru klastra i szerokością rozwarcia rysy. Natomiast w przypadku wartości skurczu i wartości przyrostu odkształceń skurczowych po szoku termicznym zauważono zależność odwrotną – parametry rosną wraz ze wzrostem rozmiaru klastra i szerokością rozwarcia rysy. Powyższe zależności potwierdzają fakt, że im większy rozmiar klastra tym cechuje się on większymi odkształceniami objętościowymi, a odległości pomiędzy międzyklastrowymi powierzchniami rozdziału zwiększają się.

Zaproponowane krzywe opisują zależności $D(T)-\bar{A}$ (Rys. 5.23) z dobrą dokładnością. Wartości współczynników determinacji R^2 osiągnęły zbliżone wartości w okolicy wielkości 0,80. Warto zauważyć, że współczynniki zmienności losowej W osiągnęły bardzo niskie wartości równe 7,34% i 7,70%, odpowiednio dla próbek wykonanych z CEM I 42,5R i CEM I 52,5R. Świadczy to o małej zmienności zmiennej zależnej w stosunku do zaproponowanej krzywej. Nieco gorsze wartości parametrów dopasowania osiągnęły zaproponowane krzywe opisujące zależność $D(T)-\bar{I}$ (Rys. 5.24). Wartości R^2 dla próbek wykonanych z CEM I 42,5R i CEM I 52,5R wyniosły odpowiednio 0,60 i 0,72. Nieznacznie zwiększyły się również wartości S_e i W w porównaniu do krzywych opisujących zależność $D(T)-\bar{A}$, jednakże współczynniki zmienności losowej są nadal na bardzo niskim poziomie (10,38% i 8,87%).

Krzywe opisujące zależności $s_{28}(T)-\bar{A}$ (Rys. 5.25) cechują się podobnymi wartościami współczynnika R^2 jak dla zależności $D(T)-\bar{A}$ – około 0,8. Jednakże współczynniki zmienności losowej W są większe i przyjmują wartości 11,96% i 14,40% - odpowiednio dla CEM I 42,5R i CEM I 52,5R. Te wartości nadal są niskie i krzywe w dobrym stopniu odzwierciedlają zachodzącą zależność. Korzystniejsze wartości miar dopasowania osiągnięto dla zależności $s_{28}(T)-\bar{I}$ (Rys. 5.26), gdzie dla próbek wykonanych z CEM I 42,5R zaproponowana krzywa aż w 90,8% odzwierciedla zachodzącą zależność. Równie wysoki współczynnik R^2 został osiągnięty dla próbek wykonanych z CEM I 52,5R – 0,80. Wartości S_e i W są mniejsze jak dla zależności $s_{28}(T)-\bar{A}$, co dodatkowo potwierdza wysoką jakość krzywych opisujących relacje.

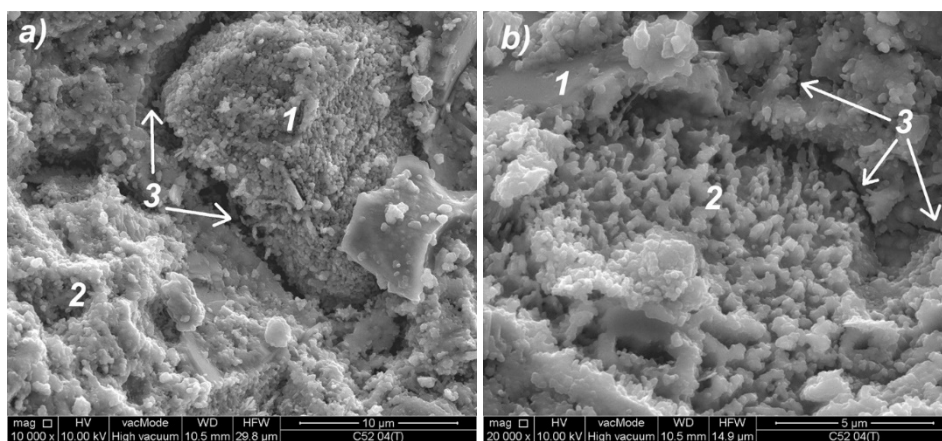
Krzywe opisujące zależność $\Delta s(T)-\bar{A}$ (Rys. 5.27) osiągnęły najniekorzystniejsze wartości statystyk diagnostycznych. Wartości R^2 wyniosły 0,70 i 0,58 – odpowiednio dla modyfikowanych zaczynów cementowych wykonanych z CEM I 42,5R i CEM I 52,5R. Współczynniki W osiągnęły wartości w przedziale pomiędzy 20-24% - podobnie jak w przypadku większości badanych parametrów mechanicznych. Lepsze dopasowanie krzywych uzyskano dla zależności $\Delta s(T)-\bar{I}$ (Rys. 5.28). Współczynniki determinacji przyjęły wartości 0,87 i 0,69, a wartości błędów standardowych estymacji oscylują z mniejszą fluktuacją wokół średniej wartości zmiennej zależnej niż to jest w przypadku zależności $\Delta s(T)-\bar{A}$. Tym

samym uznano za zadowalającą jakość krzywych opisujących zależności przyrostu odkształceń skurczowych w odniesieniu do charakterystyk geometrycznych pęknięć termicznych.

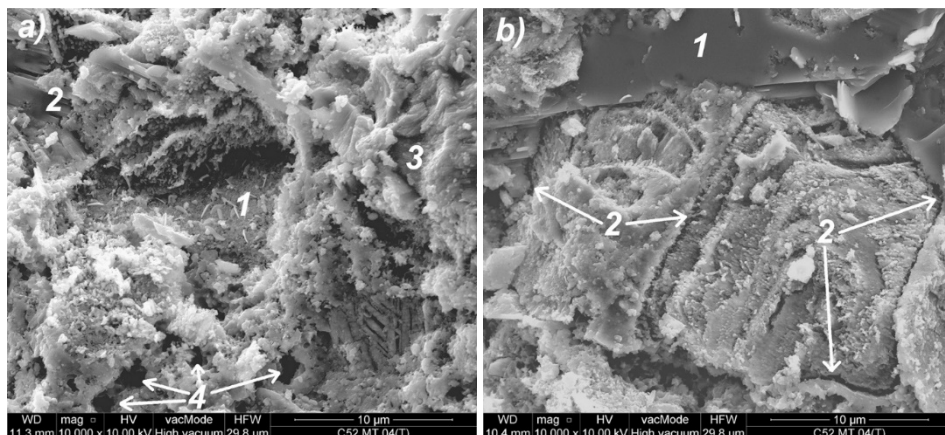
5.5. Analiza lokalnej mikrostruktury z wykorzystaniem SEM

Obrazy modyfikowanych zaczynów cementowych uzyskane z wykorzystaniem SEM pozwalają na identyfikację mikrospęknięć termicznych i analizę morfologii materiału. Poniżej przedstawiono wybrane fotografie mikrostruktury próbek modyfikowanych zaczynów cementowych po oddziaływaniu termicznym.

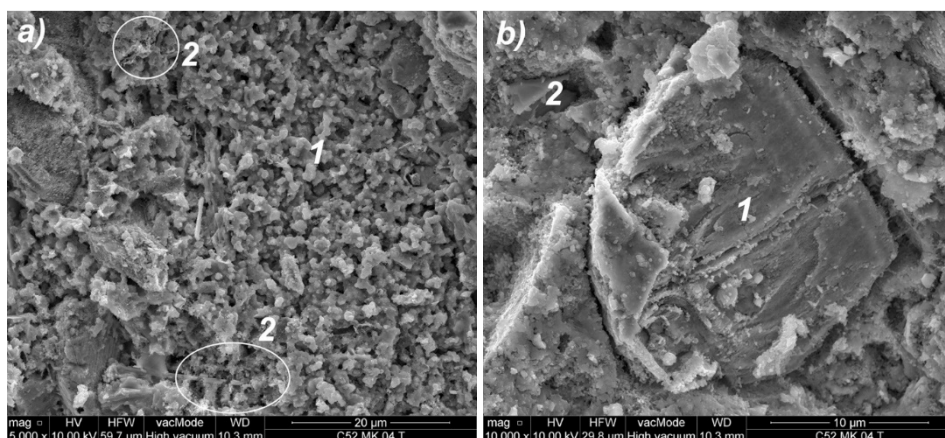
Na Rys. 5.29a pokazano mikrostrukturę klasycznego zaczynu cementowego (C52). Widoczna jest faza CSH w postaci małych rozmiarów izometrycznych ziaren uwodnionych krzemianów wapniowych (1) i jako zbity żel (2), co odpowiada typom morfologicznym III i IV faz CSH według klasyfikacji zaproponowanej przez Diamonda [29]. W środkowej części obrazu widoczne jest wyraźne pęknięcie (3) ze szczątkowymi zrostami utworzonymi z fazy CSH. W górnej części Rys. 5.29b zauważyć można płytke portlandytu (1) zrosniętą z uwodnionymi krzemianami wapniowymi. W środkowej części obrazu (2) znajduje się faza CSH na pograniczu II (faza CSH o budowie siatkowej – plaster miodu) i III typu według Diamonda. Widoczne jest również mikropęknięcie (3) przechodzące przez żel CSH. Zaobserwowane pęknięcia w mikrostrukturze zaczynu cementowego stanowią obszary międzyklastrowych powierzchni rozdziału pomiędzy klastrami niższych poziomów, w porównaniu do klastrów obserwowanych po zeskanowaniu powierzchni próbki.



Rys. 5.29. Fotografie SEM mikrostruktury klasycznego zaczynu cementowego (C52): a) powiększenie 10000x, b) powiększenie 20000x; opisy oznaczeń w tekście [opracowanie własne]



Rys. 5.30. Fotografie SEM mikrostruktury zaczynu cementowego modyfikowanego meta-kaolinitem (C52MT): a) powiększenie 10000x, b) powiększenie 10000x – inny obszar; opisy oznaczeń w tekście [opracowanie własne]

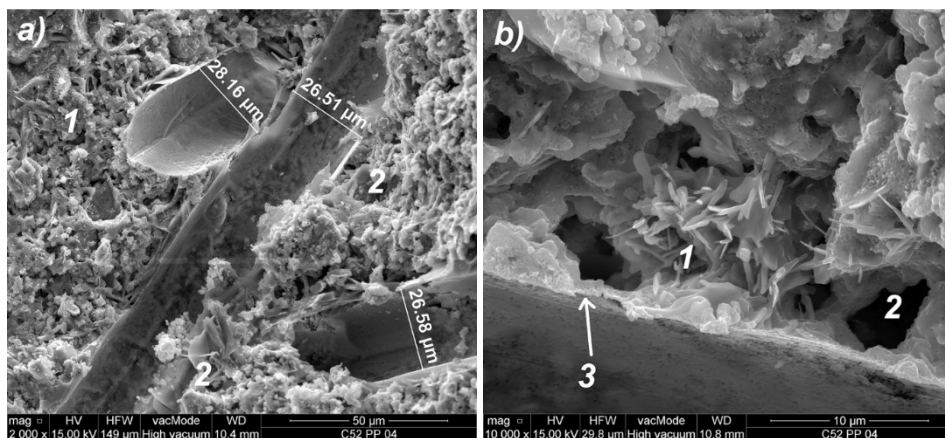


Rys. 5.31. Fotografie SEM mikrostruktury zaczynu cementowego modyfikowanego mikrokrzemionką (C52MK): a) powiększenie 5000x, b) powiększenie 10000x; opisy oznaczeń w tekście [opracowanie własne]

Na obrazie zaczynu cementowego z dodatkiem metakaolinitu (Rys. 5.30a) zauważono szczątkową ilość kryształów tobermorytu wrośniętą w fazę CSH (1), oraz obszary o zwiększonej zawartości wodorotlenku wapniowego (2). Dominuje głównie bezpostaciowy żel CSH typu IV (3), na który składają się uwodnione krzemiany i glinokrzemiany wapniowe, a w lokalnej strukturze wyraźnie zauważalne są kanaliki kapilarne (4). Występujące w mikrostrukturze zaczynu serii

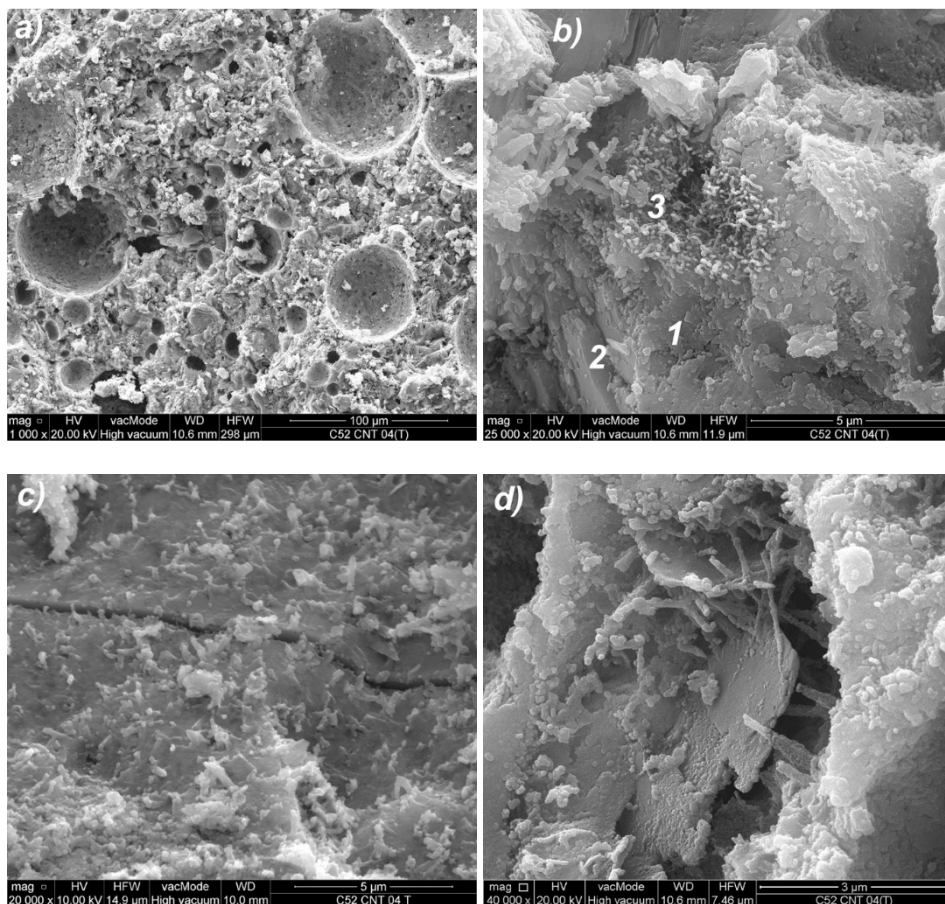
C52MT (Rys. 5.30b) płytki portlandytu (1) są bardziej widoczne i mniej wrośnięte w fazę CSH w porównaniu do klasycznego zaczynu cementowego. Dodatkowo zauważyć można wydzielone obszary bezpostaciowej fazy CSH tworzące klastry na poziomie mikrostruktury materiału, oddzielone od siebie mikrorysami (2).

W wyniku modyfikacji zaczynu cementowego mikrokrzemionką tworzy się wtórna faza CSH o zdywersyfikowanej morfologii. I tak na Rys. 5.31a widać luźno związane izomorficzne kryształy uwodnionych krzemianów wapniowych (1) III typu, oraz obszary występowania CSH II typu o budowie siatkowej (2). Na Rys. 5.31b widać wyraźnie wydzielony klaster składający się głównie z bezpostaciowego, zbitego żelu CSH IV typu (1) o dużej gęstości. Efektem zastosowania mikrokrzemionki jest również ilościowa redukcja wodorotlenku wapniowego (2), zauważalne są jedynie niewielkich rozmiarów kryształy wrośnięte w fazę CSH. Dodatkowo tworzenie się wtórnej fazy CSH wpływa na ograniczenie porowatości materiału.



Rys. 5.32. Fotografie SEM mikrostruktury zaczynu cementowego z dodatkiem włókien polipropylenowych (C52PP): a) powiększenie 2000x, b) powiększenie 10000x; opisy oznaczeń w tekście [opracowanie własne]

Na Rys. 5.32a pokazano mikrostrukturę zaczynu cementowego z dodatkiem włókien polipropylenowych. Jak już wspomniano w rozdziale 5.3.4 temperatura panująca w piecu w trakcie wygrzewania próbek spowodowała stopienie włókien. Na obrazie SEM widoczne są puste miejsca gdzie pierwotnie znajdowały się włókna PP. Powstałe w tych miejscach puste przestrzenie spowodowały wzrost porowatości matrycy cementowej, oraz zwiększenie stopnia nieciągłości struktury zaczynu. Skutkowało to zmniejszeniem wytrzymałości na ściskanie próbek do badań, w których użyto włókna polipropylenowe. Dodatkowo na obrazie zauważyć można porowatą fazę CSH głównie III i IV typu (1), oraz kryształy portlandytu zrośnięte z uwodnionymi krzemianami wapniowymi (2).



Rys. 5.33. Fotografie SEM mikrostruktury zaczynu cementowego z dodatkiem nanorurek węglowych (C52CNT): a) powiększenie 1000x, b) powiększenie 25000x, c) powiększenie 20000, d) powiększenie 40000x; opisy oznaczeń w tekście [opracowanie własne]

Na Rys. 5.32b zauważono fazę CSH I typu (1) według Diamonda – o budowie włóknistej. Taka forma morfologiczna hydratów jest charakterystyczna dla wczesnych etapów dojrzewania zaczynu cementowego, ale szczątkowe ilości fazy CSH I typu występują również w dojrzałej matrycy cementowej. Mikrostruktura zaczynu cementowego modyfikowanego włóknami polipropylenowymi wykazuje zwiększoną porowatość w zakresie porów kapilarnych (2), w porównaniu do niemodyfikowanej matrycy cementowej. Zauważono także, że w miejscu pierwotnego występowania włókien PP, po obwodzie utworzyła się cienka błonka polipropyleny (3), o grubości około 1-2 μm . Błonka ta na długości odpowiadającej

długości zastosowanych włókien (6 mm) mogła dodatkowo spoić zhydratyzowany zaczyn cementowy, wypełniając mikro pory polipropylenem, czego objawem było niewielkie podwyższenie wytrzymałości na rozciąganie (próbki na bazie CEM I 52,5R) w porównaniu do próbek bez włókien.

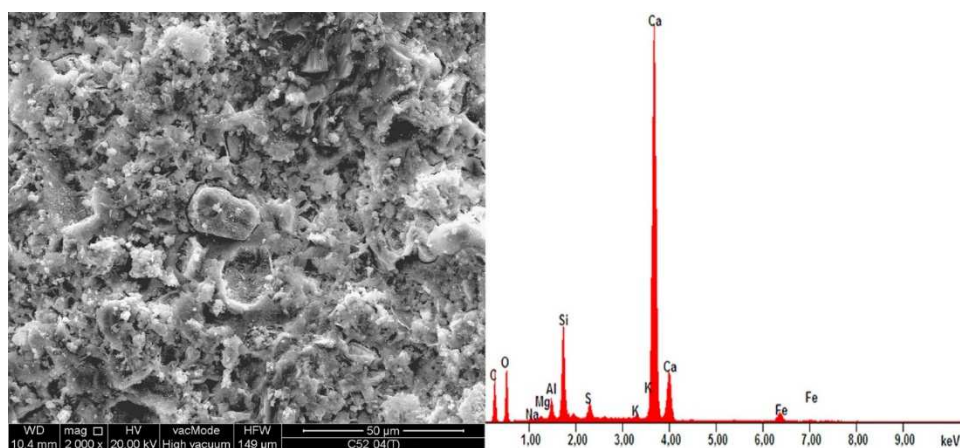
Zastosowanie CNT w postaci dyspersji w obecności SDS jako środka powierzchniowo-czynnego, jako zbrojenie rozproszone matrycy cementowej spowodowało jej spienienie. Efektem tego jest zwiększona porowatość materiału z przeważającym udziałem porów o średnicach większych od 50 μ m. Pory te w większości posiadają kształt owalny bądź kulisty, co zostało pokazane na Rys. 5.33a. Mikrostruktura zaczynu cementowego z CNT różni się od klasycznego zaczynu cementowego nie tylko w aspekcie porowatości, ale także morfologii i chemii wyjściowego materiału. I tak na Rys. 5.33b widać zbity żel CSH głównie IV typu, z nielicznymi monosiarczanami (1) przeplatający się z kryształami wodorotlenku wapniowego (2). Zauważono także obszar występowania większego zagęszczenia nanorurek węglowych pokrytych środkiem powierzchniowo-czynnym (3). Może świadczyć to o niewystarczającym rozproszeniu CNT w środowisku dyspersyjnym na etapie przygotowywania dyspersji, bądź o konglomeracji nanorurek w większe skupiska w trakcie mechanicznego mieszania zaczynu cementowego. Występujące w mikrostrukturze mikrorury w głównej mierze przechodzą przez zbity żel CSH, co zostało pokazane na Rys. 5.33c. Natomiast na Rys. 5.33d widać płytki portlandytu występujące w pustce materiału, które przewiązane są nanorurkami węglowymi.

W trakcie wykonywania fotografii SEM na tych samych próbkach przeprowadzono mikroanalizę rentgenowską EDS, której wyniki przedstawiono w Tabeli 5.23. Wyniki przedstawiono w postaci procentowej zawartości poszczególnych tlenków na analizowanych obszarach, które wraz z widmem EDS dla każdej próbki modyfikowanego zaczynu cementowego zostały pokazane na Rys. 5.34–5.38.

Produkty hydratacji cementu są w przeważającej większości stabilne termicznie i chemicznie w temperaturze panującej w piecu (250°C) podczas obciążania termicznego próbek. Tak więc uzyskany skład chemiczny w bardzo dużym stopniu odzwierciedla kompozycję materiału w stanie przed obciążeniem temperaturą. Cechą charakterystyczną dla stwardniałych materiałów cementowych jest duża zawartość SiO₂ i CaO, ponieważ tlenki te odpowiadają fazie CSH (w 28-dniowym zaczynie cementowym zawartość fazy CSH może przekraczać 70-80%) i produktom hydratacji cementu takim jak np.: portlandyt. Analiza EDS i SEM potwierdziła, że uwodnione krzemiany wapniowe obecne w postaci różnych form morfologicznych są podstawowym składnikiem stwardniałego zaczynu cementowego.

Tabela 5.23. Skład tlenkowy modyfikowanych zaczynów cementowych po oddziaływaniu szoku termicznego [opracowanie własne]

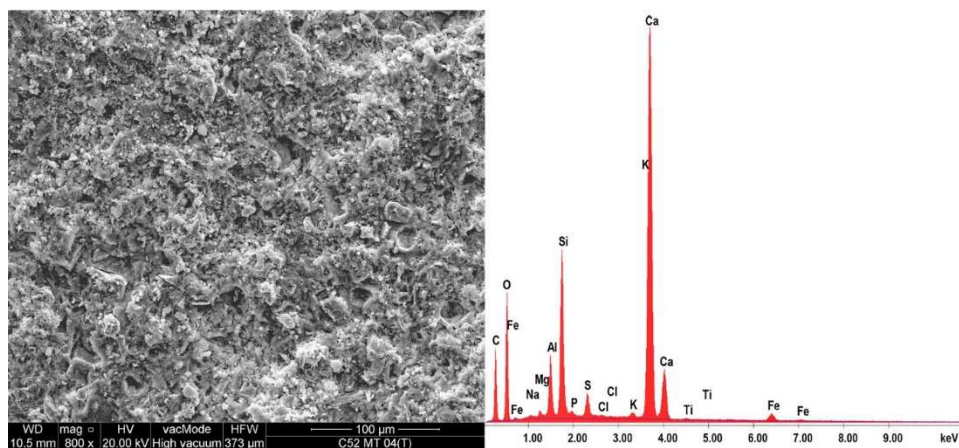
Tlenek	Procentowa zawartość tlenków (różnica procentowa w odniesieniu do C52) [%]				
	C52	C52MT	C52MK	C52PP	C52CNT
Na ₂ O	0,79 (-)	0,59 (-24,8)	0,59 (-25,6)	0,54 (-31,1)	0,58 (-26,0)
MgO	1,06 (-)	0,98 (-6,9)	1,18 (12,0)	0,98 (-6,8)	0,92 (-12,8)
Al ₂ O ₅	6,58 (-)	10,01 (52,2)	4,85 (-26,3)	5,47 (-16,9)	5,06 (-23,1)
SiO ₂	22,87 (-)	23,78 (4,0)	26,80 (17,2)	19,51 (-14,7)	18,93 (-17,2)
SO ₃	3,78 (-)	4,22 (11,4)	4,20 (10,9)	4,78 (26,3)	5,20 (37,4)
K ₂ O	0,52 (-)	0,74 (42,4)	0,70 (34,4)	0,94 (81,3)	0,94 (80,9)
CaO	61,30 (-)	56,68 (-7,5)	59,12 (-3,6)	64,33 (5,0)	65,02 (6,1)
Fe ₂ O ₃	3,12 (-)	3,00 (-3,8)	2,55 (-18,3)	3,45 (10,4)	3,34 (6,8)
<i>suma</i>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0



Rys. 5.34. Widmo EDS próbki zaczynu serii C52 wraz z obrazem SEM analizowanego obszaru [opracowanie własne]

Metakaolinit składa się głównie z reaktywnej krzemionki (SiO₂) i tlenku glinu (Al₂O₅), które reagując z wodorotlenkiem wapniowym tworzą uwodnione krzemiany wapniowe i uwodnione glinokrzemiany wapniowe. Analiza EDS wykazała efekt zastosowania metakaolinitu – zawartość Al₂O₅ większa aż o 52,2% w porównaniu do próbki klasycznego zaczynu cementowego, zawartość SiO₂ większa

o 4,0%. Pośrednio o redukcji zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$ świadczy obniżona ilość CaO – mniej o 7,5% w porównaniu do C52.

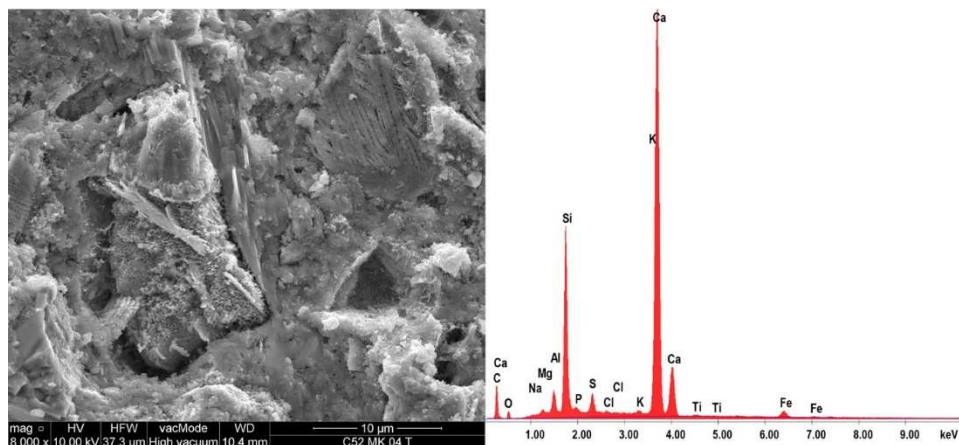


Rys. 5.35. Widmo EDS próbki zaczynu serii C52MT wraz z obrazem SEM analizowanego obszaru [opracowanie własne]

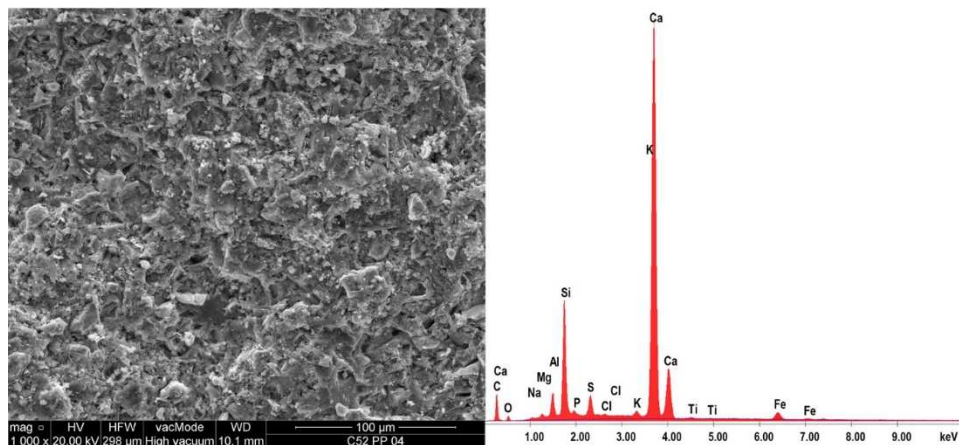
Zdecydowanie największa zawartość SiO_2 występuje w zaczynie cementowym modyfikowanym mikrokrzemionką (więcej o 17,2% w porównaniu do C52). Świadczy to o występowaniu wtórnej fazy CSH powstałej w wyniku reakcji MK z $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Warty zauważenia jest fakt, że zawartość CaO jest mniejsza tylko o 3,6% w odniesieniu do C52 i jest to mniejsza różnica niż w przypadku zaczynu z metakaolinitem. Może to świadczyć o większej zawartości portlandytu w strukturze materiału C52MK, co w pewnym stopniu tłumaczyłoby uzyskane wyniki wytrzymałości na ściskanie (zwłaszcza dla próbek wzorcowych), gdzie próbki serii C52MT uzyskały największe wartości wytrzymałości na ściskanie ze wszystkich badanych serii. Natomiast zawartość Al_2O_3 jest najmniejsza ze wszystkich badanych materiałów.

Obecność włókien polipropylenowych w matrycy cementowej nie powinna znacząco wpłynąć na skład chemiczny stwardniałego zaczynu, ponieważ włókna PP nie reagują ze składnikami zaczynu. Zarówno przed jak i po stopieniu polipropylen składa się z grup węglowodorowych, które w analizie nie były brane pod uwagę. W celu uzyskania dobrej jakości obrazu SEM powierzchnia próbki powinna być przewodząca, co pozwala na uzyskanie lepszej emisji elektronów wtórnych z próbki. Materiał, który jest pierwotnie słabo, bądź nieprzewodzący powinien być napyłony odpowiednią warstwą przewodzącą [52]. W tym wypadku zastosowano napylenie węglem – co zostało wykryte przez analizator EDS, jednakże węgiel został wyłączony z dalszej analizy.

Analiza EDS pozwala teoretycznie na wykrycie pierwiastków o liczbie atomowej większej od 3, a więc dopiero od boru – co sprawia, że wodór (liczba atomowa równa 1) nie jest wykrywalny w trakcie analizy. Wszelkie znaczące różnice w składzie chemicznym mogą wynikać z lokalnych różnic w strukturze materiału, co należy mieć na uwadze w przypadku gdy analiza EDS wykonywana jest na losowym obszarze próbki.

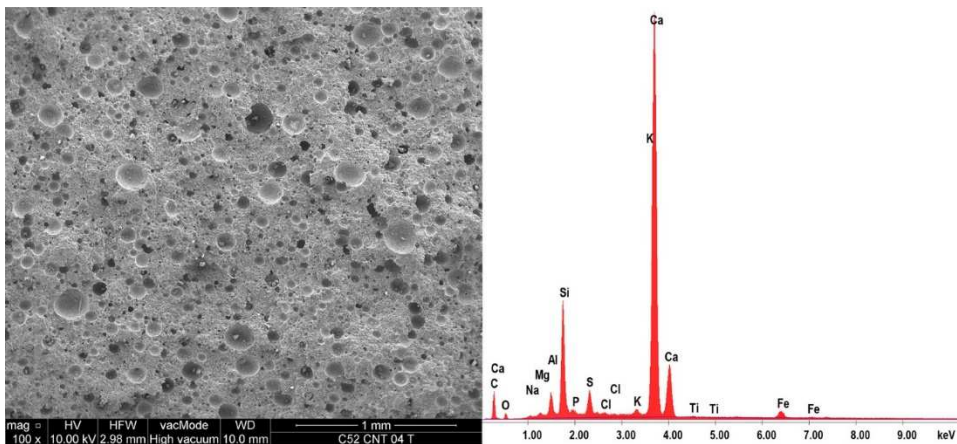


Rys. 5.36. Widmo EDS próbki zaczynu serii C52MK wraz z obrazem SEM analizowanego obszaru [opracowanie własne]



Rys. 5.37. Widmo EDS próbki zaczynu serii C52PP wraz z obrazem SEM analizowanego obszaru [opracowanie własne]

W przypadku próbek z CNT szczególnie zauważalna jest najmniejsza zawartość SiO_2 w materiale (17,2% mniej w porównaniu do zaczynu bez dodatków) i największa zawartość CaO (o 6,1% więcej w odniesieniu do C52). Tym samym zawartość uwodnionych krzemianów wapniowych jest zredukowana na rzecz zawartości portlandytu, a w połączeniu z dużo większą porowatością materiału cementowego w porównaniu do próbek pozostałych serii skutkowało to najmniejszymi wartościami wytrzymałości. Zauważalna jest także obecność SDS – zawartość SO_3 jest największa ze wszystkich serii (aż o 37,4% więcej w porównaniu do C52). Interesującym jest również fakt, że zaczyn cementowy modyfikowany CNT jako jedyny cechuje się większą zawartością związków siarki niż glinu. Analiza literatury (rozdział 3.2) wskazuje na bardzo dużą stabilność CNT w dyspersji wodnej z dodatkiem SDS, jednakże zastosowany środek powierzchniowo-czynny niekorzystnie modyfikuje chemię matrycy cementowej. W tym celu wskazuje się na poszukiwania alternatywnych surfaktantów, które powodowałyby równie dobry stopień rozproszenia CNT w dyspersji wodnej przy jednoczesnym braku reaktywności (lub ograniczeniu niekorzystnych efektów do minimum) ze składnikami zaczynu cementowego. Jednakże dalsze badania nad wykorzystaniem CNT w obecności SDS do zaczynu cementowego, ze względu na właściwości porotwórcze środka powierzchniowo-czynnego, mogą być podstawą do opracowania modyfikowanego spoiwa cementowego znajdującego zastosowanie przy produkcji betonów napowietrzonych lub w połączeniu z kruszywem lekkim – do produkcji betonów lekkich.



Rys. 5.38. Widmo EDS próbki zaczynu serii C52CNT wraz z obrazem SEM analizowanego obszaru [opracowanie własne]

6. Wnioski i uwagi końcowe

6.1. Podsumowanie

W pracy przeprowadzono badania struktury spękań klastrowych modyfikowanych zaczynów cementowych poddanych oddziaływaniu podwyższonych temperatur. Potrzeba podjęcia takiej tematyki badawczej wynikała z przeprowadzonego studium literatury, gdzie stwierdzono, że w literaturze krajowej i światowej brakuje prac badawczych, w których podejmowana jest próba identyfikacji rys i spękań na powierzchni kompozytu cementowego i rozpatrywania ich jako swoistej, globalnej struktury w odniesieniu do właściwości fizycznych i mechanicznych materiału.

Doświadczenia innych badaczy pokazują, że znając ilościowy opis struktury materiału można zdefiniować zależności pomiędzy strukturą, a parametrami procesu technologicznego. Tym samym otrzymane w badaniach wyniki w długofalowej perspektywie będą niezbędną podstawą do stworzenia nieniszczącej metody badawczej pozwalającej na ocenę stopnia degradacji materiału cementowego, pracującego w rzeczywistej konstrukcji budowlanej w warunkach eksploatacyjnych.

Charakter przeprowadzonych badań wpisuje się w definicję badań podstawowych (na podstawie Ustawy z dnia 30 kwietnia 2010 r. o zasadach finansowania nauki – t.j. Dz. U. z 2010 r., poz. 615, z późn. zm.), których poznawcza forma zgodnie z polityką naukową, naukowo-techniczną i innowacyjną państwa jest podstawową funkcją nauki.

Problemem naukowym niniejszej pracy było zidentyfikowanie czynników wpływających na charakterystyki geometryczne spękań termicznych (spękań klastrowych) modyfikowanych zaczynów cementowych oraz określenie zależności pomiędzy wybranymi właściwościami materiałowymi, a parametrami stereologicznymi tych spękań. Spękania termiczne powstały w wyniku nagłego obciążenia próbek zaczynów cementowych podwyższoną temperaturą (szok termiczny). Na drodze do rozwiązania problemu naukowego, co było celem głównym pracy, zdefiniowano 4 cele szczegółowe.

Pierwszy cel szczegółowy, dotyczący określenia parametrów stereologicznych, które ilościowo mogą opisać strukturę spękań termicznych oraz opracowania procedury analizy obrazu służącej od pomiaru tych parametrów stwierdzono, że został osiągnięty. W rozdziale 4.2.3, z populacji zdefiniowanych w literaturze parametrów stereologicznych do ilościowego opisu struktury spękań klastrowych zaproponowano 3 parametry lokalne o charakterze metrycznym: $\bar{A} - (A_{sr})$ średnia powierzchnia klastra, $\bar{L} - (L_{sr})$ średni obwód klastra, oraz $\bar{I} - (I_{sr})$ średnia szerokość rozwarcia rysy. W celu ułatwienia procesu analizy obrazu, powierzchnie próbek modyfikowanych zaczynów cementowych zostały poddane preparatyce. Opracowano także procedury pomiaru parametrów \bar{A} , \bar{L} i \bar{I} , oraz z wykorzy-

staniem metod analizy statystycznej stwierdzono, że zastosowana metoda preparatyki powierzchni próbek nie wpływa statystycznie istotnie na uzyskiwane wyniki z pomiarów parametrów stereologicznych.

Osiągnięcie drugiego celu szczegółowego, dotyczącego oceny wpływu rodzaju cementu, dodatków i zbrojenia rozproszonego oraz ilości tych składników w objętości materiału na proces formowania się i geometrię spękań klastrowych, zostało potwierdzone rozważaniami przeprowadzonymi w rozdziale 5.3. W poszczególnych podrozdziałach przedstawiono rezultaty analizy obrazu, odpowiednio wyniki średniego pola powierzchni klastrow, średniej długości linii obwodu klastrow i średniej szerokości rozwarcia rysy. Przeanalizowano zachodzące zależności pomiędzy poszczególnymi parametrami stereologicznymi, a także zidentyfikowano główne czynniki decydujące o charakterystykach geometrycznych klastrow – klasa zastosowanego cementu, w tym wypadku warunkowana rozmiarem ziaren cementu i ogólna zawartość spoiwa w objętości materiału (stężenie fazy dyspersyjnej), wyrażona wskaźnikiem w/s . Opisano także, w jaki sposób poszczególne czynniki wpływają na proces formowania się struktur klastrowych.

Stwierdzono także, że trzeci cel szczegółowy, dotyczący opracowania zależności pomiędzy wybranymi parametrami mechanicznymi i fizycznymi, a parametrami stereologicznymi spękań klastrowych, został osiągnięty. W rozdziale 5.4 opracowano odpowiednio zależności pomiędzy wytrzymałością na ściskanie, rozciąganie, kruchością, gęstością pozorną, skurczem po szoku termicznym, i przyrostem odkształceń skurczowych po szoku termicznym modyfikowanych zaczynów cementowych, a średnim polem powierzchni klastra i średnią szerokością rozwarcia rysy. Obliczono korelacje pomiędzy tymi parametrami, a krzywe opisujące zależności zdefiniowano w dwóch grupach, z kryterium podziału warunkowanym klasą zastosowanego cementu. Współczynniki równań opisujących zależności zostały obliczone z wykorzystaniem MNK, a poprawność i jakość dopasowania krzywych została oceniona wykorzystując trzy statystyki diagnostyczne – współczynnik determinacji R^2 , błąd standardowy estymacji S_e , oraz współczynnik zmienności losowej W .

W rozdziale 5.5 przedstawiono i przeanalizowano zdjęcia SEM próbek zaczynów cementowych wykonanych z CEM I 52,5R, o $w/s = 0,4$. Zauważono występowanie związków chemicznych charakterystycznych dla matrycy cementowej, przedstawiono wyniki analizy mikrorentgenowskiej EDS oraz wskazano na różnice w kompozycji występujące pomiędzy poszczególnymi próbkami. Tym samym stwierdzono, że osiągnięty został również czwarty cel szczegółowy, dotyczący analizy lokalnej mikrostruktury modyfikowanych zaczynów cementowych poddanych oddziaływaniom termicznym.

Wszystkie zdefiniowane w pracy cele szczegółowe zostały osiągnięte, tym samym zdaniem autora problem naukowy określony w pracy został rozwiązany.

6.2. Wnioski końcowe

Na podstawie dokonanego przeglądu literatury, przeprowadzonych rozważań, przedstawionych, przeanalizowanych i zinterpretowanych rezultatów badań sformułowano wnioski końcowe, które wypunktowano poniżej.

1. Zaproponowane parametry stereologiczne ($\bar{A} - (A_{sr})$ średnia powierzchnia klastra, $\bar{L} - (L_{sr})$ średni obwód klastra, oraz $\bar{I} - (I_{sr})$ średnia szerokość rozwarcia rysy) posłużyły do opisu geometrii spękań klastrowych modyfikowanych zaczynów cementowych. W toku realizacji pracy opracowano procedury pomiaru tych parametrów. W celu ułatwienia wykonania pomiaru zaproponowano sposób preparatyki próbki, polegający na naniesieniu na badaną powierzchnię próbki cienkowarstwowej, białej powłoki akrylowej. Przy wykorzystaniu narzędzi analizy statystycznej wykazano, że zastosowana metoda preparatyki próbki nie wpływa istotnie statystycznie na otrzymywane wyniki z pomiarów parametrów stereologicznych i może być z powodzeniem stosowana.
2. Wytrzymałość na ściskanie modyfikowanych zaczynów cementowych zawierała się przedziale 15,22–77,26 MPa w przypadku próbek wzorcowych i 8,35–52,66 MPa w przypadku próbek poddanych oddziaływaniu termicznemu. Średni spadek wytrzymałości zawierał się w przedziale 19,45–59,91%. Warto zauważyć, że największe wartości f_c wśród próbek wzorcowych uzyskały próbki modyfikowane metakaolinitem, a wśród próbek poddanych oddziaływaniu szoku termicznego – zaczyn cementowy z mikrokrzemionką. Zdecydowanie najmniejsze wartości charakterystyki mechanicznej uzyskały próbki z dodatkiem CNT, jednakże trzeba zaznaczyć, że zaczyn cementowy w trakcie mieszania uległ spienieniu. Wynika to z faktu, że zastosowany środek powierzchniowo-czynny (SDS) służący do wykonania wodnej dyspersji CNT, jest surfaktantem anionowym i wykazuje cechy właściwe dla poroforów.
3. Uzyskane z badań wartości wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu zawierały się przedziale 2,41–6,64 MPa i 1,16–3,46 MPa, odpowiednio dla próbek wzorcowych i próbek poddanych oddziaływaniu termicznemu. Średni spadek wytrzymałości zawierał się w przedziale 35,82–73,41%. Największe wartości f_{cf} zarówno wśród zaczynów poddanych i nie poddanych działaniu szoku termicznego uzyskały próbki zawierające w swojej kompozycji włókna polipropylenowe. O ile w przypadku próbek wzorcowych włókna PP spajają matrycę cementową w sposób mechaniczny, o tyle wzmocnienie matrycy cementowej na rozciąganie po oddziaływaniu temperatury 250°C jest spowodowane występowaniem cienkiej błonki polipropylenu (włókna PP topią się w temperaturze około 150°C), który wnika w strukturę zaczynu powodując jego spajanie – co zostało potwierdzone analizą SEM. Najniższe wartości f_{cf} wśród próbek wzorcowych uzyskały próbki modyfikowane CNT. Natomiast

po obciążeniu próbek temperaturą wartości charakterystyki mechanicznej zaczynu z CNT, spośród próbek wykonanych z CEM I 52,5R były mniejsze tylko od wyników osiągniętych przez próbki z włóknami PP. Fakt ten wskazuje na tworzenie się mechanicznych nanopółłączeń pomiędzy hydratami, co zwiększa odporność matrycy cementowej na rozciąganie.

4. Kruchość modyfikowanych zaczynów cementowych wyrażona stosunkiem f_{eff}/f_c zawierała się w przedziale 0,074–0,159 dla próbek wzorcowych i 0,031–0,165 dla próbek obciążonych termicznie. Po oddziaływaniu szoku termicznego zaczyny cementowe nie wykazywały jednakowej tendencji do zmian kruchości, ponieważ charakterystyka zmieniła się w zakresie - 62,49–12,12%. Natomiast zdecydowanie większą kruchością cechowały się próbki wykonane z CEM I 52,5R. Za najmniej kruche uznano natomiast zaczyny z dodatkiem CNT.
5. Wartości gęstości pozornej badanych zaczynów zawierały się w przedziale 0,95–1,75 g/cm³ i 0,86–1,55 g/cm³, odpowiednio dla próbek wzorcowych i obciążonych szokiem termicznym. Największą gęstością pozorną cechowały się próbki klasycznego zaczynu cementowego, a najmniejszą zaczyn modyfikowany CNT – co było skutkiem spienienia zaczynu.
6. Skurcz liniowy modyfikowanych zaczynów cementowych w czasie dojrzewania próbek był zróżnicowany w zależności od typu zastosowanego dodatku i klasy cementu. Zależnością zauważoną dla każdej serii badanych zaczynów były mniejsze odkształcenia skurczowe im mniejszy był wskaźnik *w/s*. Zauważono szczególnie pozytywny wpływ włókien PP na ograniczenie skurczu początkowego (w pierwszym tygodniu dojrzewania). Natomiast największą tendencję do odkształceń skurczowych wykazywał zaczyn modyfikowany CNT.
7. Przyrost odkształceń skurczowych po oddziaływaniu szoku termicznego badanych zaczynów cementowych zawierał się w przedziale 1,77–6,86 mm/m. Zastosowanie mikrokrzemionki do zaczynu zdecydowanie najbardziej ograniczyło przyrost odkształceń, natomiast modyfikacja zaczynu przy użyciu CNT spowodowała efekt odwrotny – przyrost odkształceń skurczowych był największy ze wszystkich próbek, i aż trzy krotnie większy od próbek z MK.
8. Przeprowadzone w pracy pomiary, analiza obrazu i rozważania wykazały, że charakterystyki geometryczne klastrów zależą od zmiennych technologicznych w procesie produkcji modyfikowanych zaczynów cementowych, a proces samoorganizacji struktury kształtowany jest przez oddziaływania międzycząsteczkowe w środowisku dyspersyjnym zaczynu cementowego, oraz od fizyko-chemicznych zmian systemu zachodzących w wyniku procesu hydratacji cementu. Stwierdzono, że:
 - a) wartości poszczególnych parametrów stereologicznych zbadanych modyfikowanych zaczynów cementowych zawierały się w przedziale: średnie

- pole powierzchni klastra \bar{A} – 50,08–575,58 mm², średnia długość linii obwodu klastra \bar{L} – 31,70–108,52 mm, średnia szerokość rozwarcia rysy – 0,026–0,108 mm; najmniejsze wartości tych parametrów były charakterystyczne dla zaczynu z MK, a największe dla zaczynu z CNT,
- b) średnie pole powierzchni klastra \bar{A} jest silnie skorelowane ze średnią długością linii obwodu klastra \bar{L} ($\rho = 0,99$), a zależność pomiędzy tymi parametrami potwierdza fraktalny charakter procesu tworzenia się klastrów na różnych poziomach niejednorodności strukturalnej materiału,
 - c) zależność $\bar{A}(\bar{L})$ z większą dokładnością można opisać stosując podział warunkowany klasą zastosowanego cementu ($\rho = 0,85$ i $\rho = 0,95$ odpowiednio dla próbek wykonanych z CEM I 42,5R i CEM I 52,5R, dla zależności globalnej $\rho = 0,77$).
 - d) rozmiar klastra zależy od sił kapilarnych, które co do wartości zwiększają się wraz z rozmiarem ziaren cementu – im większy rozmiar ziaren cementu, tym większe rozmiary klastrów,
 - e) wraz ze spadkiem ilości spoiwa (spadek stężenia fazy dyspersyjnej) w objętości materiału (wzrost wskaźnika w/s) wzrastają rozmiary klastrów i odległości pomiędzy międzyklastrowymi powierzchniami rozdziału,
 - f) odległość pomiędzy międzyklastrowymi powierzchniami rozdziału zależna jest od odkształceń objętościowych klastrów, które co do wielkości zwiększają się wraz z ich rozmiarem – im większy rozmiar klastrów, tym większa szerokość rozwarcia rysy między nimi.
 - g) dodatek mikrokrzemionki powoduje zmniejszenie rozmiarów klastrów i szerokości rozwarcia rys między nimi,
 - h) modyfikacja zaczynu metakaolinitem sprzyja tworzeniu się klastrów o większych rozmiarach, ale wpływ na szerokość rozwarcia rys warunkowany jest klasą zastosowanego cementu,
 - i) wpływ dodatku włókien polipropylenowych na geometrię spękań klastrowych zależy od wielkości ziaren cementu – w przypadku cementu o większym uziarnieniu (CEM I 42,5R) obecność włókien PP powoduje wzrost co do wartości parametrów \bar{A} , \bar{L} i \bar{I} (w odniesieniu do próbek bez dodatków), w przypadku cementu o mniejszym uziarnieniu (CEM I 52,5R) zależność ta jest odwrotna,
 - j) na podstawie przeprowadzonych badań nie jest możliwe określenie wpływu nanorurek węglowych na charakterystykę geometryczną spękań klastrowych z powodu dużego spadku gęstości materiału, wynikającego z porotwórczych właściwości zastosowanej, wodnej dyspersji CNT,
9. Parametry fizyczne modyfikowanych zaczynów cementowych są silniej skorelowane z charakterystykami geometrycznymi spękań klastrowych, niż parametry mechaniczne, a poszczególne zależności mogą być dokładniej opisane

stosując podział wyników na dwie grupy - w zależności od klasy zastosowanego cementu. Zauważono, że wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie, kruchość, oraz gęstość pozorna spada wraz ze wzrostem rozmiaru klastra i szerokości rozwarcia rysy. Natomiast w przypadku skurczu liniowego i przyrostu odkształceń skurczowych po szoku termicznym zaobserwowano zależność odwrotną.

10. Analiza mikrostruktury (SEM i EDS) modyfikowanych zaczynów cementowych wskazała na występowanie struktur klastrowych na niższych poziomach niejednorodności strukturalnej materiału, oraz pozwoliła na rozpoznanie strukturalnych różnic pomiędzy poszczególnymi próbkami materiału.

6.3. Proponowane kierunki dalszych badań

Dalsza kontynuacja zagadnień będących przedmiotem opisanych w pracy badań, zdaniem autora, powinna dotyczyć m. innymi:

1. Badań wpływu innych dodatków i domieszek (np.: popiołu lotnego, zeolitów, superplastyfikatorów, innych rodzajów włókien) na charakterystyki stereologiczne spękań klastrowych modyfikowanych zaczynów cementowych.
2. Badań procesu formowania się spękań klastrowych w zaprawach, betonach i w materiałach opartych na innych spoiwach, np.: wapiennych, gipsowych.
3. Badań wpływu składu kompozytów cementowych na geometrię ich spękań klastrowych w zakresie temperatur ujemnych.
4. Wyznaczenia w badanych w pracy modyfikowanych zaczynach cementowych innych parametrów materiałowych i powiązanie ich z charakterystykami geometrycznymi spękań.
5. Badań wpływu efektu skali na charakterystykę geometryczną spękań klastrowych modyfikowanych zaczynów cementowych.
6. Dalszych badań nad zastosowaniem nanorurek węglowych jako zbrojenia rozproszonego do kompozytów cementowych, nakierowanych na poszukiwanie optymalnej metody wprowadzenia CNT w strukturę materiału.
7. Dalszych prac nad opracowaną procedurą pomiaru parametrów stereologicznych w celu zwiększenia stopnia automatyzacji procesu.
8. Opracowania komputerowej procedury pomiaru odkształceń powierzchniowych elementów budowlanych poddanych zmiennemu oddziaływaniu środowiska.
9. Dalszych badań poznawczych nad procesem samoorganizacji kompozytów cementowych z uwzględnieniem zjawisk reologicznych.
10. Opracowania modelu matematycznego opisującego proces samoorganizacji struktury matrycy cementowej.
11. Opracowania nieniszczącej metody badawczej pozwalającej na ocenę stopnia degradacji materiału cementowego (na podstawie analizy spękań klastrowych), pracującego w rzeczywistej konstrukcji budowlanej w warunkach eksploatacyjnych.

Literatura

- [1] Alonso C., Fernandez L., *Dehydration and rehydration process of cement paste exposed to high temperature environments*. "Journal of Material Science", 2004, vol. 39, no. 9, s. 3015–3024.
- [2] Anderson K., *Cavalieri's method of indivisibles*. "Archive for the History of Exact Sciences", 1985, vol. 31, no. 4, s. 291–367.
- [3] *ASTM C 457-98: Standard Test Method for Microscopical Determination of Parameters of the Air-Void System in Hardened Concrete*. 1998.
- [4] Atkins P. W., *Chemia fizyczna*. PWN, Warszawa 2001.
- [5] Bagge G., *Tension cracks in saturated clay cuttings*. [in:] Proceedings, 11th International Conference on Soil Mechanics and Foundations Engineering, vol. 2, San Francisco 1985.
- [6] Bagster D. F., *Aggregate behaviour in stirred vessels*. [in:] Processing of solid - liquid suspensions, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford 1996, s. 26–58.
- [7] Banfill P. F. G., *Rheology of Fresh Cement and Concrete*. [in:] Proceedings of an International Conference, CRC Press, Liverpool 1990, s. 16–29.
- [8] Bednarek Z., Drzymała T., *Wpływ temperatur występujących podczas pożaru na wytrzymałość na ściskanie fibrobetonu*. „Zeszyty Naukowe Szkoły Głównej Służby Pożarniczej”, 2008, vol. 36, s. 61–84.
- [9] Bochenek A., *Elementy mechaniki pękania: podręcznik dla materiałoznawców*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1998.
- [10] Boczkowska A., Kapuściński J., Puciłowski K., Wojciechowski S., *Kompozyty*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.
- [11] Boitier G., Chermant J. L., Darzens S., Vicens J., *Transmission electron microscopy and automatic image analysis: complementary tools for creep investigations of ceramic composites*. [in:] Proceeding of International Symposium "Brittle Matrix Composites 6", Warszawa 2000.
- [12] Bonnell D. G. R., Harper F. C., *The thermal expansion of concrete. National building studies. Technical Paper*. London H.M., London, 1951.
- [13] Brandt A., Burakiewicz A., Kajfasz A., Kasperkiewicz J., Kowalczyk R., Pietrzykowski J., *Kompozyty betonowe - ich struktura i własności mechaniczne*. [in:] Własności mechaniczne i struktura kompozytów betonowych, PAN, Ossolineum, Wrocław 1974, s. 9–273.

- [14] Brzezicki J., Kasperkiewicz J., *Automatic image analysis in complex macro- and meso-scale measurements on concrete composites*. *Archiwum Inżynierii Lądowej*”, 1988, vol. 44, no. z.1.
- [15] Brzezicki J., *Zastosowanie komputerowej analizy obrazu do badań struktury betonu*. [in:] XXXIX Konferencja Naukowa, Warszawa-Krynica-Rzeszów 1993.
- [16] Bukowski B. *Technologia Betonu Tom I, cz. 1 Budownictwo Betonowe*. Arkady, Warszawa 1963.
- [17] Bukowski B., *Technologia betonu: Część 1 - spoiwo, kruszywa, woda*. Arkady, Warszawa, 1963.
- [18] Carpenter A. M., *Stereology. Definition and historic background*. “*Journal of Histochemistry & Cytochemistry*”, 1979, vol. 27, no. 11, s. 1535–1535.
- [19] Chatterji S., Kawamura M., *Electrical double layer, ion transport and reactions in hardened cement paste*. “*Cement and Concrete Research*”, 1992, vol. 22, no. 5, s. 774–782.
- [20] Chermant J. L., Rendon C., Dequiedt A. S., Coster M., *Automatic image analysis and concrete*. [in:] *Proceeding of International Symposium "Brittle Matrix Composites 6"*, Warszawa 2000.
- [21] Chernyavskii K. S., *Stereology in Metal Science*. Metallurgiya, Moscow 1977.
- [22] Cho S., Hisatomi K., Hashimoto S., *Cracks and Strain Feature Extraction of the Concrete Block Surface Using Image Processing Technique*. [in:] *Proceedings of FCV'99 Taegu, Korea 1999*, s. 68–73.
- [23] Costa U., Massazza F., *Structure and Properties of cement suspensions*. [in:] *Proceedings 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro 1986*, s. 248–256.
- [24] Czarnecki L., Emmons P. H., *Naprawa i ochrona konstrukcji betonowych*. Polski Cement, Kraków, 2002.
- [25] Czarnecki L., *Nanotechnologia w budownictwie*. „Przegląd budowlany”, 2011, vol. 1, s. 40–53.
- [26] DeHoff R. T., *Quantitative serial sectioning analysis: preview*. “*Journal of Microscopy*”, 1983, vol. 131, no. 3, s. 259–263.
- [27] DeHoff R. T., Rhines F. N., *Quantitative Microscopy*. McGraw-Hill, New York 1968.
- [28] Dequiedt A. S., Chermant L., Coster M., Chermant J. L., *Investigation of the cement hydration via automatic image analysis*. [in:] *Proceeding of International Symposium "Brittle Matrix Composites 6"*, Warszawa 2000.
- [29] Diamond S. *The microstructures of cement paste in concrete*. [in:] *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro 1986*, vol. II/2, s. 2–9.

- [30] Diamond S., *Considerations in image analysis as applied to investigations of the ITZ in concrete*. "Cement and Concrete Composites", 2001, vol. 23, no. 2–3, s. 171–178.
- [31] Diamond S., Huang J., *The ITZ in concrete—a different view based on image analysis and SEM observations*. "Cement and Concrete Composites", 2001, vol. 23, no. 2, s. 179–188.
- [32] Dias W. P. S., Khoury G. A., Sullivan P. J. E., *Mechanical properties of hardened cement paste exposed to temperature up to 700C (1292F)*. "ACI Materials Journal", 1990, vol. 87, no. 2, s. 160–166.
- [33] Dias W. P. S., Khoury G. A., Sullivan P. J. E., *Shrinkage of hardened cement paste at temperatures up to 670C (1238F)*. "ACI Materials Journal", 1990, vol. 87, no. 3, s. 204–209.
- [34] Drzymała T., Bednarek Z., *Wybrane kierunki zastosowań fibrobetonu z dodatkiem włókien polipropylenowych poddanego oddziaływaniu wysokiej temperatury*. „Logistyka”, 2011, vol. 6.
- [35] Dutkiewicz E. T., *Fizykochemia powierzchni*. WNT, Warszawa 1998.
- [36] Fernlund J. M. R., *Image analysis method for determining 3-D shape of coarse aggregate*. "Cement and Concrete Research", 2005, vol. 35, no. 8, s. 1629–1637.
- [37] Ferreira T., Rasband W., *ImageJ User Guide*. 2012.
- [38] Fic S., Barnat-Hunek D., *The effectiveness of hydrophobisation of porous building materials by using the polymers and nanoparticles solutions*. "International Journal of Materials Science and Engineering", 2014, vol. 2, no. 2, s. 93–98.
- [39] Fic S., Brzyski P., *Charakterystyka wybranych materiałów pucolanowych wykorzystywanych jako częściowy zamiennik spoiwa cementowego*. [in:] *Materiały kompozytowe i możliwości ich zastosowania w budownictwie tradycyjnym i energooszczędnym*, Politechnika Lubelska, Lublin 2014, s. 31–40.
- [40] Fic S., Brzyski P., Szelaż M., *Composite based on foam lime mortar with flax fibers for use in the building industry*. "Ecological Chemistry And Engineering A", 2013, vol. 20, no. 7-8, s. 899–907.
- [41] Fic S., Szelaż M., *Analysis of the development of cluster cracks caused by elevated temperatures in cement paste*. "Construction and Building Materials", 2015, vol. 83, s. 223–229.
- [42] Fic S., Vyrovoy V. N., Dorofeev V. S., *Procesy samoorganizacji struktury kompozytowych materiałów budowlanych*. Politechnika Lubelska, Lublin, 2013.
- [43] Freere R. H., Weibel E. R., *Stereologic techniques in microscopy*. "Journal of the Royal Microscopical Society", 1967, vol. 87, no. 1, s. 25–34.

- [44] Friedmann H. A., Ait-Mokhtar A., *Physical modeling of the electrical double layer effects on multispecies ions transport in cement-based materials*. "Cement and Concrete Research", 2008, vol. 38, no. 12, s. 1394–1400.
- [45] Fu Y. F., Wong Y. L., Poon C. S., Tang C. A., Lin P., *Experimental study of micro/macro crack development and stress-strain relations of cement-based composite materials at elevated temperatures*. "Cement and Concrete Research", 2004, vol. 34, no. 5, s. 789–797.
- [46] Fu Y. F., Wong Y. L., Poon C. S., Tang C. A., *Numerical tests of thermal cracking induced by temperature gradient in cement-based composites under thermal loads*. "Cement and Concrete Composites", 2007, vol. 29, no. 2, s. 103–116.
- [47] Fujita Y., Mitani Y., Hamamoto Y., *A method for crack detection on a concrete structure*. [in:] Pattern Recognition, 2006. ICPR 2006, vol. 3, s. 901–904.
- [48] Gaudin A. M., *Flotacja*. Wydawnictwo "Śląsk", Katowice 1963.
- [49] Gierczycki A. T., *Procesy agregacji i rozpadu w układach dyspersyjnych ciała stałe - ciecz*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2014.
- [50] Giusti E., *Boneventura Cavalieri and the Theory of Indivisibles*. Edizioni Cremonese, Rome 1980.
- [51] Glinicki M. A., Litorowicz A., *Diagnostyka rys w kompozytach o matrycy cementowej metodą komputerowej analizy obrazu*. „Drogi i Mosty”, 2007, vol. 3, s. 45–77.
- [52] Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin P., Joy D. C., Romig Jr A. D., Lyman C. E., Fiori C., Lifshin E., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*. Springer Science & Business Media, New York 2012.
- [53] Grzeszczyk S., *Reologia zawiesin cementowych*. Komitet Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN, Warszawa 1999.
- [54] Gundersen H. J. G., *Stereology of arbitrary particles*. "Journal of microscopy", 1986, vol. 143, no. 1, s. 3–45.
- [55] Gundersen H. J., Jensen E. B., *The efficiency of systematic sampling in stereology and its prediction*. "Journal of microscopy", 1987, vol. 147, no. 3, s. 229–263.
- [56] Harmathy T. Z., Berndt J. E., *Hydrated portland cement and lightweight concrete at elevated temperatures*. "Journal of American Concrete Institute", 1966, vol. 63, no. 1, s. 93–112.
- [57] Harmathy T. Z., *Thermal properties of concrete at elevated temperatures*. "Journal of Materials", 1970, vol. 5, s. 47–74.
- [58] Hauschild M., Jeswiet J., Alting L., *From life cycle assessment to sustainable production: status and perspectives*. "CIRP Annals-Manufacturing Technology", 2005, vol. 54, no. 2, s. 1–21.

- [59] Heikal M., El-Didamony H., Sokkary T. M., Ahmed I. A., *Behavior of composite cement pastes containing microsilica and fly ash at elevated temperature*. "Construction and Building Materials", 2013, vol. 38, s. 1180–1190.
- [60] Helmuth R. A., *Structure and rheology of fresh cement paste*. [in:] 7 th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris 1980.
- [61] Herega A. N., *Physical aspects of self-organization processes in composites. 1. Simulation of percolation clusters of phases and of inner boundaries*. "Nanomechanics Science and Technology: An International Journal", 2013, vol. 4, no. 2, s. 119–132.
- [62] Hilfer R., *Geometric and dielectric characterization of porous media*. "Physical Review B", 1991, vol. 44, no. 1, s. 60–75.
- [63] Howard V., Reed M., *Unbiased stereology: three-dimensional measurement in microscopy*. QTP Publications, Liverpool 2004.
- [64] Howe K., Eisenhart M., *Standards for qualitative (and quantitative) research: A prolegomenon*. "Educational researcher", 1990, vol. 19, no. 4, s. 2–9.
- [65] <http://www.colorlandscapes.wordpress.com>
- [66] <http://www.electroiq.com>
- [67] <http://www.nauka.gov.pl/dokumenty-strategiczne>
- [68] <http://www.ninestarfengshui.com>
- [69] <http://www.permaculturenews.org>
- [70] <http://www.real-statistics.com>
- [71] <http://www.streetsmash.com>
- [72] <http://www.texturelib.com>
- [73] <http://www.wbia.pollub.pl>
- [74] Hu J., Stroeven P., *Application of image analysis to assessing critical pore size for permeability prediction on cement paste*. "Image Analysis & Stereology", 2003, vol. 22, no. 2, s. 97–103.
- [75] Hu J., Stroeven P., *Depercolation threshold of porosity in model cement: approach by morphological evolution during hydration*. "Cement and Concrete Composites", 2005, vol. 27, no. 1, s. 19–25.
- [76] Hu J., Stroeven P., *Local porosity analysis of pore structure in cement paste*. "Cement and Concrete Research", 2005, vol. 35, no. 2, s. 233–242.
- [77] Hu J., Stroeven P., *Shape characterization of concrete aggregate*. "Image Analysis & Stereology", 2006, vol. 25, s. 43–53.
- [78] Hu J., Stroeven P., *Size effect in structural analysis of cementitious materials*. [in:] Proceedings of 9th European Congress on Stereology and Image Analysis, Polish Society for Stereology, Kraków 2005, s. 23–30.
- [79] Huczko A., *Fulereny i nanorurki*. „Academia”, 2006, vol. 2, no. 6, s. 16–16.

- [80] Huczko A., *Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku*. BEL Studio, Warszawa 2004.
- [81] Hunter R. J., *Introduction to modern colloid science*. Oxford University Press, Oxford 1993.
- [82] Igarashi S., Kawamura M., Watanabe A., *Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscatter-based SEM image analysis and calculations based on the Powers model*. "Cement and Concrete Composites", 2004, vol. 26, no. 8, s. 977–985.
- [83] Igarashi S., Watanabe A., Kawamura M., *Evaluation of capillary pore size characteristics in high-strength concrete at early ages*. "Cement and Concrete Research", 2005, vol. 35, no. 3, s. 513–519.
- [84] Internetowa Encyklopedia PWN
- [85] Ito A., Aoki Y., Hashimoto S., "Accurate extraction and measurement of fine cracks from concrete block surface image. [in:] IECON 02 [Industrial Electronics Society, IEEE 2002 28th Annual Conference of the], 2002, vol. 3, s. 2202–2207.
- [86] Jamróży Z., *Beton i jego technologie*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2008.
- [87] Jarmontowicz A., *Badanie składu betonu*. „Cement Wapno Gips”, 1978, vol. 2, s. 39–41.
- [88] Jones T. R., *Metakaolin as a pozzolanic addition to concrete*. [in:] Structure and Performance of Concrete, Spon Press, New York 2002, s. 372–391.
- [89] Jovane F., Yoshikawa H, Alting L., Boer C. R., Westkamper E., Williams D., Tseng M., Seliger G., Paci A. M., *The incoming global technological and industrial revolution towards competitive sustainable manufacturing*. "CIRP Annals – Manufacturing Technology", 2008, vol. 57, no. 2, s. 641–659.
- [90] Józwiak J., Podgórski J., *Statystyka od podstaw*. Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa 2006.
- [91] Kadashevich I., Schneider H. J., Stoyan D., *Statistical modeling of the geometrical structure of the system of artificial air pores in autoclaved aerated concrete*. "Cement and Concrete Research", 2005, vol. 35, no. 8, s. 1495–1502.
- [92] Karwowska J., Łapko A., *Przydatność stosowania nowoczesnych kompozytów fibrobetonowych w konstrukcjach budowlanych*. „Budownictwo i Inżynieria Środowiska”, 2011, vol. 2, s. 41–46.
- [93] Kasperkiewicz J., *Dyfuzja wilgoci i deformacje skurczowe w betonie*. PWN, Warszawa, 1972.
- [94] Kasperkiewicz J., Załocha D., *Automatyczna analiza obrazów w ocenie napowietrzania betonu*. [in:] XLVI Konferencja Naukowa, Wrocław-Krynica 2000.

- [95] Kellsall R. W., Hamley I. W., Geoghegan M., *Nanotechnologie*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
- [96] Konkol J., *Analiza stereologiczna kruszywa w betonie – sposób uzyskania krzywej uziarnienia*. „Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska”, 2008, vol. 47, s. 185–192.
- [97] Konkol J., Białek J., *Zastosowanie metod stereologicznych do oceny mrozoodporności betonów napowietrzanych*. „Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska”, 2010, vol. 57, no. 4, s. 285–292.
- [98] Konkol J., Kulpiński J., Prokopski G., *Zastosowanie analizy obrazu do określania porowatości betonu na próbkach utwardzonych*. „Inżynieria Materiałowa”, 2002, vol. 23, s. 737–742.
- [99] Konkol J., *Oznaczenie składu ziarnowego kruszywa w betonie metodami analizy obrazu*. „Inżynieria Materiałowa”, 2010, vol. 31, no. 6, s. 1409–1414.
- [100] Konkol J., Prokopski G., *Zastosowanie metody analizy obrazu do oceny struktury porów w materiałach budowlanych*. [in:] Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów 2006, s. 271–276.
- [101] Konkol J., Prokopski G., *Zastosowanie stereologii do oceny porowatości betonu*. „Fizyka Budowli w Teorii i Praktyce”, 2007, vol. 2, s. 137–140.
- [102] Konkol J., Szyszka J., *Wybrane metody oceny porowatości betonu*. [in:] Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów 2008, s. 201–208.
- [103] Konsta-Gdoutos M. S., Metaxa Z. S., Shah S. P., *Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials*. “Cement and Concrete Research”, 2010, vol. 40, no. 7, s. 1052–1059.
- [104] Konsta-Gdoutos M. S., Metaxa Z. S., Shah S. P., *Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites*. “Cement and Concrete Composites”, 2010, vol. 32, no. 2, s. 110–115.
- [105] Kristensen L., Hansen T. C., *Cracks in concrete core due to fire or thermal heating shock*. “ACI Materials Journal”, 1994, vol. 91, no. 5, s. 453–459.
- [106] Kurdowski W., *Chemia cementu i betonu*. Wydawnictwo Polski Cement, Wydawnictwo Naukowe PWN, Kraków, 2010.
- [107] Kuszewski P., Podgórski J., *Statystyka: wzory i tablice*. Szkoła Główna Handlowa. Oficyna Wydawnicza, Warszawa 2005.

- [108] Kwan A. K. H., Mora C. F., Chan H. C., *Particle shape analysis of coarse aggregate using digital image processing*. “Cement and Concrete Research”, 1999, vol. 29, no. 9, s. 1403–1410.
- [109] Larbi J. A., Bijen J. J. M., *Effect of mineral admixtures on the cement paste-aggregate interface*. “ACI Special Publication”, 1992, vol. 132, s. 655–670.
- [110] Lee J. R. J., Smith M. L., Smith L. N., *A new approach to the three-dimensional quantification of angularity using image analysis of the size and form of coarse aggregates*. “Engineering Geology”, 2007, vol. 91, no. 2-4, s. 254–264.
- [111] Li G. Y., Wang P. M., Zhao X., *Mechanical behaviour and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes*. “Carbon”, 2005, vol. 43, no. 6, s. 1239–1245.
- [112] Li G. Y., Wang P. M., Zhao X., *Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites*. “Cement and Concrete Research”, 2007, vol. 29, no. 5, s. 377–382.
- [113] Lim S., Mondal P., *Micro- and Nano-scale characterization to study the thermal degradation of cement-based materials*. “Materials Characterization”, 2014, vol. 92, s. 15–25.
- [114] Makar J., Margeson J., Luh J., *Carbon nanotube/cement composites – early results and potential applications*. [in:] 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, Vancouver 2005, s. 1–10.
- [115] Malet A., *From indivisibles to infinitesimals*. Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona 1996.
- [116] Mendes A., Sanjayan J. G., Gates W. P., Collins F., *The influence of water absorption and porosity on the deterioration of cement paste and concrete exposed to elevated temperatures, as in a fire event*. “Cement and Concrete Composites”, 2012, vol. 34, no. 9, s. 1067–1074.
- [117] Meyers S. L., *How temperature and moisture changes may affect the durability of concrete*. “Rock Products”, 1951, vol. 54, no. 8, s. 153–157.
- [118] Mitzel A., *Reologia betonu*. Arkady, Warszawa 1972.
- [119] Mora C. F., Kwan A. K. H., Chan H. C., *Particle size distribution analysis of coarse aggregate using digital image processing*. “Cement and Concrete Research”, 1998, vol. 28, no. 6, s. 921–932.
- [120] Mora C. F., Kwan A. K. H., *Sphericity, shape factor, and convexity measurement of coarse aggregate for concrete using digital image processing*. “Cement and Concrete Research”, 2000, vol. 30, no. 3, s. 351–358.
- [121] Morris P. H., Graham J., Williams D. J., *Cracking in drying soils*. “Canadian Geotechnical Journal”, 1992, vol. 29, no. 2, s. 263–277.

- [122] Nagele E., *The zeta-potential of cement: Part III: The non-equilibrium double layer on cement*. "Cement and Concrete Research", 1987, vol. 17, no. 4, s. 573–580.
- [123] Naus D. J., *The effect of elevated temperature on concrete materials and structures - a literature review (No. ORNL/TM-2005/533)*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, 2006.
- [124] Neimitz A., *Mechanika Pękania*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
- [125] Neithalath N., Sumanasooriya M. S., Deo O., *Characterizing pore volume, sizes, and connectivity in pervious concretes for permeability prediction*. "Materials characterization", 2010, vol. 61, no. 8, s. 802–813.
- [126] Nemati K. M., Monteiro P. J., Scrivener K. L., *Analysis of compressive stress-induced cracks in concrete*. "ACI Materials Journal", 1998, vol. 95, no. 5, s. 617–630.
- [127] Neville A. M., *Properties of Concrete, 4th edition*. Arkady, Warszawa, 2000.
- [128] Newman I., *Qualitative-quantitative research methodology: Exploring the interactive continuum*. SIU Press, Carbondale 1988.
- [129] Pelczar M. *Komputerowa Analiza Obrazu*.
- [130] Peng G. F., Huang Z. S., *Change in microstructure of hardened cement paste subjected to elevated temperatures*. "Construction and Building Materials", 2008, vol. 22, no. 4, s. 593–599.
- [131] Peng G. F., Yang W. W., Zhao J., Liu Y. F., Bian S. H., Zhao L. H., *Explosive spalling and residual mechanical properties of fiber-toughened high-performance concrete subjected to high temperatures*. "Cement and Concrete Research", 2006, vol. 36, no. 4, s. 723–727.
- [132] Piekarczyk J., *Skrypt AGH, Część B - Stereologia*. AGH, Kraków 1990.
- [133] *PN-88/B-06250: Beton zwykły*.
- [134] *PN-EN 12390-3:2011. Badania betonu – Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań*.
- [135] *PN-EN 12390-5:2011. Badania betonu – Część 5: Wytrzymałość na zginanie próbek do badań*.
- [136] *PN-EN 12390-7:2011. Badania betonu – Część 7: Gęstość betonu*.
- [137] *PN-EN 196-1:2006. Metody badania cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości*.
- [138] *PN-EN 196-3+A1:2011. Metody badania cementu – Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości*.
- [139] *PN-EN 480-11: Domieszki do betonu, zapraw i zaczynu. Metody badań. Oznaczenie charakterystyki porów powietrznych w stwardniałym betonie*.
- [140] *PN-EN 933-1:2000 Badania geometrycznych właściwości kruszyw. Oznaczanie składu ziarnowego. Metoda przesiewu*.

- [141] PN-EN 933-2:1999 *Badania geometrycznych właściwości kruszyw. Oznaczenie składu ziarnowego. Nominalne wymiary otworów sit badawczych.*
- [142] Poon C. S., Azhar S., Anson M., Wong Y. L., *Performance of metakaolin concrete at elevated temperatures.* "Cement and Concrete Composites", 2003, vol. 25, no. 1, s. 83–89.
- [143] Powers T. C., Brownyard T. L., *Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste.* "ACI Journal Proceedings", 1946, vol. 43, no. 9.
- [144] Powers T. C., *Physical properties of cement paste.* [in:] Proceedings of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington 1960, s. 577–613.
- [145] Powers T. C., *Rheology of freshly mixed concrete. The properties of fresh concrete.* John Wiley, New York 1968.
- [146] Prokopski G., *Mechanika pękania betonów cementowych.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2007.
- [147] Ramsden J., *Nanotechnology: an introduction.* William Andrew, 2011.
- [148] Rebinder P. A., *Surface phenomena in disperse systems.* [in:] Physicochemical Mechanics. Selected Works, 1979.
- [149] Recho N., *Fracture mechanics and crack growth.* John Wiley & Sons, New York 2012.
- [150] Ringot E., *Automatic quantification of microcracks network by stereological method of total projections in mortars and concretes.* "Cement and Concrete Research", 1988, vol. 18, no. 1, s. 35–43.
- [151] Ringot E., Bascoul A., *About the analysis of microcracking in concrete.* "Cement and Concrete Composites", 2001, vol. 23, no. 2-3, s. 261–266.
- [152] Russ J. C., *Practical stereology.* Springer, 1986.
- [153] Ryś J., *Metalografia ilościowa.* AGH, Kraków 1983.
- [154] Ryś J., *Stereologia materiałów.* Fotobit Design, Kraków 1995.
- [155] Saad M., Abo-El-Enein S. A., Hanna G. B., Kotkata M. F., *Effect of temperature on physical and mechanical properties of concrete containing silica fume.* "Cement and Concrete Research", 1996, vol. 26, no. 5, s. 669–675.
- [156] Sałytkow S. A., *Stierieometriczeskaja mietallografija (Stierieologija mietalliczeskich matieriałow).* Mietalłurgija, Moscow 1976.
- [157] Schneider C. E., Rasband W. S., Eliceiri K. W., *NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis.* "Nature methods", 2012, vol. 9, no. 7, s. 671–675.
- [158] Schneider U., *Behaviour of concrete at high temperature.* Wilhelm Ernst & Sohn, Munich, Germany, 1982.
- [159] Schneider U., *Concrete at high temperatures – a general review.* "Fire Safety Journal", 1988, vol. 13, no. 1, s. 55–58.

- [160] Scrivener K. L., Crumbie A. K., Laugesen P., *The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete*. "Interface Science", 2004, vol. 12, no. 4, s. 411–421.
- [161] Sinha S. K., Fieguth P. W., *Automated detection of cracks in buried concrete pipe images*. "Automation in Construction", 2006, vol. 15, no. 1, s. 58–72.
- [162] Sinha S. K., Fieguth P. W., *Segmentation of buried concrete pipe images*. "Automation in Construction", 2005, vol. 15, s. 47–57.
- [163] Solomatov V. I., Vyrovoy V. N., Bobryshev A. N., *Polystructural theory of composite building materials*. Publishers FAN, Tashkent 1991.
- [164] Sonntag H., *Koloidy*. PWN, Warszawa 1982.
- [165] Stankiewicz N., Lelusz M., *Nanotechnologia w budownictwie – przegląd zastosowań*. „Budownictwo i Inżynieria Środowiska”, 2014, vol. 5, no. 3, s. 101–112.
- [166] Stefańczyk B., *Budownictwo Ogólne. Materiały i wyroby budowlane*. Arkady, Warszawa, 2005.
- [167] Stroeven P., *Analytical and computer-simulation approaches to the extent of the interfacial transition zone in concrete*. [in:] Proceeding of International Symposium "Brittle Matrix Composites 6", Warszawa 2000.
- [168] Stroeven P., *Application of various stereological methods to the study of the grain and the crack structure of concrete*. "Journal of Microscopy", 1976, vol. 107, no. 3, s. 313–321.
- [169] Stroeven P., Stroeven M., *Reconstructions by SPACE of the Interfacial Transition Zone*. "Cement and Concrete Composites", 2001, vol. 23, no. 2-3, s. 189–200.
- [170] Sukhanov V., Vyrovoy V. N., Dorofeev V. S., *Crack's role in structural development of the constructional composite materials*. "Modern industrial and civil construction", 2011, vol. 7, no. 3, s. 135–141.
- [171] Sumanasooriya M. S., Neithalath N., *Pore structure features of pervious concretes proportioned for desired porosities and their performance prediction*. "Cement and Concrete Composites", 2011, vol. 33, no. 8, s. 778–787.
- [172] Sumanasooriya M. S., Neithalath N., *Stereology- and morphology-based pore structure descriptors of enhanced porosity (pervious) concretes*. "ACI Materials Journal", 2009, vol. 106, no. 5, s. 429–438.
- [173] Synowiec J., *Projektowanie technologiczne dla inżynierów chemików*. Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1974.
- [174] Szala J., *Zastosowanie metod komputerowej analizy obrazu do ilościowej oceny struktury materiałów*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2001.

- [175] Szelał M., Fic S., *Analiza rozwoju spękań klastrowych w zaczynie cementowym modyfikowanym mikrokrzemionką*. „Budownictwo i Architektura”, 2015, vol. 14, no. 4, s. 117–127.
- [176] Szelał M., Fic S., *The use of image analysis techniques to describe a cluster cracks in the cement paste with the addition of metakaolinite*. [in:] Conference Proceedings of 18th International Conference on Civil, Environmental and Structural Engineering, Kuala Lumpur, Malezja 11-12.02.2016.
- [177] Szelał M., Szafraniec M., *Analiza stanów granicznych belek żelbetowych wykonanych z betonu wysokowartościowego*. Praca magisterska, Politechnika Lubelska, Lublin 2012.
- [178] Szelał M., Szewczak A., *Zastosowanie stereologii w inżynierii materiałów budowlanych*. „Budownictwo i Architektura”, 2015, vol. 14, no. 1, s. 115–125.
- [179] Szelał M., *Wpływ włókien polipropylenowych na wybrane cechy modyfikowanych zaczynów cementowych w warunkach szoku termicznego*. [in:] Współczesne problemy budownictwa – teoria i praktyka, Wydawnictwo Wydziału Zarządzania Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2015, s. 133–142.
- [180] Szwabowski J., *Reologia mieszanek na spoiwach cementowych*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
- [181] Tur W., Fic S., *Materiały budowlane i technologia betonów. Podręcznik do ćwiczeń laboratoryjnych*. Państwowa Szkoła Wyższa im. Papieża Jana Pawła II w Białej Podlaskiej, Biała Podlaska 2012.
- [182] Underwood E. E., *Practical solutions to stereological problems*. “Practical Applications of Quantitative Metallography”, 1984, s. 160–179.
- [183] Underwood E. E., *Quantitative stereology*. Addison-Wesley Publishing Company, 1970.
- [184] Underwood E. E., Starke Jr E. A., *Quantitative stereological methods for analyzing important microstructural features in fatigue of metals and alloys*. Georgia Inst of Tech Atlanta School of Chemical Engineering and Metallurgy, Atlanta 1978.
- [185] Vaisman L., Wagner D. H., Marom G., *The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes*. “Advances in colloid and interface science”, 2006, vol. 128, s. 37–46.
- [186] Vander Voort G. F., *Metallography, principles and practice*. ASTM International, 1984.
- [187] Vodak F., Trtik K., Kapickova O., Hoskova O., Demo P., *The effect of temperature on strength–porosity relationship for concrete*. “Construction and building materials”, 2004, vol. 18, no. 7, s. 529–534.

- [188] Vyrovoy V. N., Dorofeev V. S., Sukhanov V. G., *Composite building materials and constructions. Structure, self-organization, properties*. Publishers TES, Odessa 2010.
- [189] Walker S., Bloem D. L., Mullen W. G., *Effects of temperature changes on concrete as influenced by aggregates*. "ACI Journal Proceedings", 1952, vol. 48, no. 4, s. 661–679.
- [190] Wątroba J. *Prosto o dopasowaniu prostych, czyli analiza regresji liniowej w praktyce*. 2011.
- [191] Weibel E. R., Elias H., *Introduction to stereologic principles*. [in:] *Quantitative Methods in Morphology/Quantitative Methoden in der Morphologie*, Springer, Berlin Heidelberg 1967, s. 89–98.
- [192] Weibel E. R., *Selection of the best method in stereology*. "Journal of microscopy", 1974, vol. 100, no. 3, s. 261–269.
- [193] Weibel E. R., Weibel E. R., *Estimation of basic stereological parameters*. "Stereological methods", 1980, vol. 2, s. 55–139.
- [194] Wojnar L., Kurzydowski K. J., Szala J., *Praktyka analizy obrazu*. Polskie Towarzystwo Stereologiczne, Kraków 2002.
- [195] Xiao J., König G., *Study of concrete at high temperature in china - an overview*. "Fire Safety Journal", 2004, vol. 39, no. 1, s. 89–103.
- [196] Ye G., Hu J., Van Breugel K., Stroeven P., *Characterization of the development of microstructure and porosity of cement-based materials by numerical simulation and ESEM image analysis*. "Materials and Structures", 2002, vol. 35, no. 10, s. 603–613.
- [197] Yu J., Grossiord N., Koning C. E., Loos J., *Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution*. "Carbon", 2007, vol. 45, no. 3, s. 618–623.
- [198] Zegardło B., Szelaż M., Ogrodnik P., *Ultra-high strength concrete made with recycled aggregate from sanitary ceramic wastes – The method of production and the interfacial transition zone*. "Construction and Building Materials", 2016, vol. 122, s. 736–742.
- [199] Zeliński A., *Metody statystyczne*. Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne (PWE), Warszawa 2000.
- [200] Zharikov V. V., Yezerskii V. A., Kuznetsova N. V., Sterkhov I. I., *Tsementny kompozitsionny materialy s ispol'zovaniemotkhodovlitye- ĩnogoproizvodstva. „Tekhnologiiibetonov”*, 2011, vol. 11-12, s. 19–21.
- [201] Zheng J. J., Li C. Q., Zhou X. Z., *Characterization of microstructure of interfacial transition zone in concrete*. "ACI Materials Journal", 2005, vol. 102, no. 4, s. 265–271.
- [202] Zheng J., Stroeven P., *Particle and section size distributions of the fuller aggregate mix*. [in:] *Proceeding of International Symposium "Brittle Matrix Composites 6"*, Warszawa 2000.
- [203] Zięba A., *Analiza danych w naukach ścisłych i technice*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013. [196]

Wykaz tabel

Tabela 4.1. Zestawienie zastosowanych receptur [opracowanie własne]	65
Tabela 4.2. Charakterystyka chemiczna i mineralna zastosowanych w badaniach cementów [opracowanie własne]	66
Tabela 4.3. Wyniki testu Shapiro-Wilka [opracowanie własne].....	83
Tabela 4.4. Wyniki testu U Manna-Whitneya [opracowanie własne]	84
Tabela 5.1. Średnia wytrzymałość na ściskanie f_c badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych – wyniki dla próbek wzorcowych (W) i dla próbek po oddziaływaniu podwyższonej temperatury (T) [opracowanie własne].....	86
Tabela 5.2. Wartości współczynników zmienności V wyników średniej wytrzymałość na ściskanie f_c , dla próbek wzorcowych (W) i dla próbek po oddziaływaniu podwyższonej temperatury (T) [opracowanie własne].....	89
Tabela 5.3. Średnia wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu f_{cf} badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych – wyniki dla próbek wzorcowych (W) i dla próbek po oddziaływaniu szoku termicznego (T) [opracowanie własne]	90
Tabela 5.4. Kruchość badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych wyrażona stosunkiem f_{cf}/f_c – wyniki dla próbek wzorcowych (W) i dla próbek po oddziaływaniu szoku termicznego (T) [opracowanie własne]	93
Tabela 5.5. Wartości współczynników zmienności V wyników średniej wytrzymałość na rozciąganie f_{cf} , dla próbek wzorcowych (W) i dla próbek po oddziaływaniu podwyższonej temperatury (T) [opracowanie własne].....	93
Tabela 5.6. Średnia gęstość pozorna D badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych – wyniki dla próbek wzorcowych (W) i dla próbek po oddziaływaniu szoku termicznego (T) [opracowanie własne].....	95
Tabela 5.7. Wartości współczynników zmienności V dla wyników średniej gęstości pozornej D , dla próbek wzorcowych (W) i dla próbek po oddziaływaniu podwyższonej temperatury (T) [opracowanie własne].....	96
Tabela 5.8. Skurcz liniowy (s_i) w i -tym dniu dojrzewania próbek badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych, wykonanych z cementu CEM I 42,5R [opracowanie własne].....	97
Tabela 5.9. Skurcz liniowy (s_i) w i -tym dniu dojrzewania próbek badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych, wykonanych z cementu CEM I 52,5R [opracowanie własne].....	98

Tabela 5.10. Równania krzywych regresji opisujące przyrost skurczu liniowego w funkcji czasu dojrzewania modyfikowanych zaczynów cementowych, wykonanych z cementu CEM I 42,5R [opracowanie własne]	99
Tabela 5.11. Równania krzywych regresji opisujące przyrost skurczu liniowego w funkcji czasu dojrzewania modyfikowanych zaczynów cementowych, wykonanych z cementu CEM I 52,5R [opracowanie własne]	100
Tabela 5.12. Wartości współczynników zmienności V dla wyników skurczu liniowego s_i w i -tym dniu dojrzewania próbek, dla próbek wykonanych z cementu CEM I 42,5R [opracowanie własne]	106
Tabela 5.13. Wartości współczynników zmienności V dla wyników skurczu liniowego s_i w i -tym dniu dojrzewania próbek, dla próbek wykonanych z cementu CEM I 52,5R [opracowanie własne]	107
Tabela 5.14. Średnia powierzchnia klastra A badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne]	108
Tabela 5.15. Wartości współczynników zmienności V wyników średniego pola powierzchni klastra A [opracowanie własne]	110
Tabela 5.16. Średni obwód klastra L badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne]	110
Tabela 5.17. Wartości współczynników zmienności V dla wyników średniego obwodu klastra L [opracowanie własne]	113
Tabela 5.18. Średnia szerokość rozwarcia rysy I badanych serii modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne]	114
Tabela 5.19. Wartości współczynników zmienności V dla wyników średniej szerokości rozwarcia rysy I [opracowanie własne]	117
Tabela 5.20. Średnica zastępcza d ziaren proszków użytych w badaniach [opracowanie własne]	118
Tabela 5.21. Wartości współczynników korelacji ρ pomiędzy parametrami geometrycznymi spękań, a określonymi cechami mechanicznymi [opracowanie własne]	126
Tabela 5.22. Wartości współczynników korelacji ρ pomiędzy parametrami geometrycznymi spękań, a określonymi cechami fizycznymi [opracowanie własne]	132
Tabela 5.23. Skład tlenkowy modyfikowanych zaczynów cementowych po oddziaływaniu szoku termicznego.	142

Wykaz rysunków

Rys. 1.1. Spękania klastrowe widoczne na: a) betonowej kostce brukowej [M. Szelaąg], b) posadzce betonowej [65], c) nawierzchni asfaltowej [71], d) przypalonym drewnie [72].....	16
Rys. 1.2. Spękania klastrowe gruntu gliniastego widoczne na: a) pustyni Atakama (Chile) [68], b) Wadi Rum (Jordania) [69].....	16
Rys. 3.1. Próbkki zaczynu cementowego wykazujące [86]: 1 – stabilność objętościową; 2 – skurcz; 3 – pęcznienie; A – widok z góry; B – widok od spodu.....	23
Rys. 3.2. Spękania termiczne (klastrowe) zaczynu cementowego z cementu portlandzkiego o w/c = 0,5 [M. Szelaąg].....	24
Rys. 3.3. Nanorurki węglowe: a) komputerowy model struktury [66]; b) obraz SEM (powiększenie x200000) [M. Szelaąg].....	28
Rys. 3.4. Energia potencjalna oddziaływania między dwiema cząstkami kulistymi w zależności od ich wzajemnej odległości, wg teorii DLVO [49].....	33
Rys. 3.5. Dwuwymiarowy model systemu dyspersyjnego z jedną (po lewej) i wieloma cząsteczkami tworzącymi strukturę (po prawej) [42].....	33
Rys. 3.6. Mechanizm tworzenia się klastrow na różnych poziomach niejednorodności strukturalnej [42].....	34
Rys. 3.7. Spękana powierzchnia próbki zaczynu cementowego [41].....	36
Rys. 3.8. Fizyko-mechaniczne procesy tworzenia się połączeń kontaktowych pomiędzy cząstkami wstępującymi w proces hydratacji [42]: a) kształtowanie się sfery kontaktowej; b,c) fizyko-chemiczny proces "sklejania" – kształtowania połączeń.....	36
Rys. 3.9. Schemat kształtowania się rysy zarodkowej na poziomie klastra K-1 (górny rysunek) i na wyższym poziomie niejednorodności strukturalnej (dolny rysunek) [188].....	38
Rys. 3.10. Kompozycja strukturalna materiałów wraz z klasyfikacją figur płaskich: a) wypukłe; b) niewypukłe [opracowanie własne].....	40
Rys. 3.11. Zdjęcia SEM mikrostruktury materiałów budowlanych: a) powierzchniowo hydrofobizowana cegła ceramiczna (powiększenie 1000x) [38]; b) kompozyt wiążący na bazie cementu i wapna (powiększenie 5000x) [40].....	41
Rys. 3.12. Wypukła cząstka Ω ze schematem badawczym tworzonym przez płaszczyznę testową E i prostą testową G [opracowanie własne].....	42
Rys. 3.13. Zasada pomiaru składu objętościowego przy zastosowaniu metody liniowej [opracowanie własne].....	47

Rys. 3.14. Zasada pomiaru składu objętościowego przy zastosowaniu metody punktowej: a) metoda punktów losowych; b) metoda siatkowa [opracowanie własne].....	48
Rys. 3.15. Zasada pomiaru powierzchni względnej granic ziaren z wykorzystaniem metody siecznych przypadkowych: a) kompozyt jednofazowy; b) kompozyt dwufazowy [opracowanie własne].....	49
Rys. 3.16. Ilustracja pierwszego wariantu metody Jeffriesa [opracowanie własne]	52
Rys. 3.17. Ilustracja drugiego wariantu metody Jeffriesa [opracowanie własne]	53
Rys. 3.18. Graficzna interpretacja miejsc uznawanych za pory powietrzne z wykorzystaniem programu FRAKTAL_Stereolog [98].....	57
Rys. 3.19. Prototypowy system triangulacji laserowej do oceny właściwości geometrycznych kruszywa [110]	60
Rys. 3.20. Powierzchnia spękanego kręgu betonowego [161]: a) obraz oryginalny; b) obraz po obróbce graficznej.....	61
Rys. 4.1. Zestawienie badanych właściwości mechanicznych i fizycznych, określanych parametrów stereologicznych spękań klastrowych z wykorzystaniem komputerowej analizy obrazu, oraz metody wykorzystanej przy analizie mikrostruktury [opracowanie własne].....	63
Rys. 4.2. Zestawienie badanych zaczynów cementowych i serii, oraz sposób ich oznaczania [opracowanie własne]	64
Rys. 4.3. Stanowisko laboratoryjne do wykonywania wodnej dyspersji nanorurek węglowych [M. Szelaąg].....	68
Rys. 4.4. Wodna dyspersja CNT: przed sonifikacją (po lewej) - widoczne gołym okiem skupiska nanorurek w postaci „grudek”; po sonifikacji (po prawej) - jednolity kolor dyspersji świadczący o równomiernym rozproszeniu CNT [M. Szelaąg].....	68
Rys. 4.5. Stanowisko laboratoryjne do obciążania próbek temperaturą [M. Szelaąg]	69
Rys. 4.6. Stanowisko badawcze do badania wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu [M. Szelaąg]	71
Rys. 4.7. Stanowisko badawcze do badania wytrzymałości na ściskanie [M. Szelaąg].....	72
Rys. 4.8. Stanowisko badawcze do oznaczania skurczu liniowego próbek zaczynu cementowego [M. Szelaąg].....	73
Rys. 4.9. Stanowisko badawcze do skanowania powierzchni próbek zaczynu cementowego [M. Szelaąg].....	74
Rys. 4.10. Przykładowy, pierwotny obraz (przed obróbką graficzną) zeskanowanej powierzchni próbki [opracowanie własne]	76

Rys. 4.11. Skontrastowany i przycięty obraz zeskanowanej powierzchni próbki [opracowanie własne]	76
Rys. 4.12. Obraz zeskanowanej powierzchni próbki przygotowany do wykonania pomiaru A i L [opracowanie własne]	77
Rys. 4.13. Obraz zeskanowanej powierzchni próbki po przeprowadzeniu pomiarów A i L za pomocą modułu <i>Analyze Particles</i> oraz wygenerowana tablica z wynikami [opracowanie własne]	77
Rys. 4.14. Wektorowa linia krawędziowa (kolorem czerwonym) na styku sąsiadujących ze sobą pixeli należących do klastra (w kolorze czarnym) i rysy (w kolorze białym) [opracowanie własne]	78
Rys. 4.15. Obraz zeskanowanej powierzchni próbki z naniesioną sieczną testową [opracowanie własne].....	79
Rys. 4.16. Obraz zeskanowanej powierzchni próbki z wygenerowanym wykresem przedstawiającym wartość barwy pixeli znajdujących się na siecznej testowej [opracowanie własne].....	79
Rys. 4.17. Nachylenie rysy w stosunku do siecznej testowej pod kątem większym (po lewej) i mniejszym (po prawej) niż 45° [opracowanie własne].....	80
Rys. 4.18. Skanowana powierzchnia próbek po naniesieniu cienkowarstwowej powłoki akrylowej koloru białego [M. Szelaąg]	81
Rys. 4.19. Otrzymane wyniki A (po lewej) i L (po prawej) próbek poddanych preparatyce (IM) i próbek nie poddanych preparatyce (BP) serii C42MT [opracowanie własne]	82
Rys. 4.20. Stanowisko badawcze do analizy mikrostruktury – SEM-EDS [73]	85
Rys. 5.1. Wyniki średniej wytrzymałości na ściskanie f_c modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne].....	87
Rys. 5.2. Wyniki średniej wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu f_{cf} modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne]	91
Rys. 5.3. Wyniki średniej gęstości pozornej D modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne].....	95
Rys. 5.4. Przyrost skurczu liniowego zaczynów cementowych serii C42 (po lewej) i C52 (po prawej) w funkcji czasu dojrzewania [opracowanie własne].....	101
Rys. 5.5. Przyrost skurczu liniowego modyfikowanych zaczynów cementowych serii C42MT (po lewej) i C52MT (po prawej) w funkcji czasu dojrzewania [opracowanie własne]	101
Rys. 5.6. Przyrost skurczu liniowego modyfikowanych zaczynów cementowych serii C42MK (po lewej) i C52MK (po prawej) w funkcji czasu dojrzewania [opracowanie własne]	102

Rys. 5.7. Przyrost skurczu liniowego modyfikowanych zaczynów cementowych serii C42PP (po lewej) i C52PP (po prawej) w funkcji czasu dojrzewania [opracowanie własne]	103
Rys. 5.8. Przyrost skurczu liniowego modyfikowanych zaczynów cementowych serii C42CNT (po lewej) i C52CNT (po prawej) w funkcji czasu dojrzewania [opracowanie własne]	104
Rys. 5.9. Przyrost skurczu liniowego Δs modyfikowanych zaczynów cementowych po oddziaływaniu szoku termicznego (T) [opracowanie własne]	105
Rys. 5.10. Wyniki średniej powierzchni klastra A modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne]	108
Rys. 5.11. Wyniki średniego obwodu klastra L modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne]	111
Rys. 5.12. Średnie pole powierzchni klastra A w funkcji średniego obwodu klastra L [opracowanie własne]	111
Rys. 5.13. Wyniki średniej szerokości rozwarcia rysy I modyfikowanych zaczynów cementowych [opracowanie własne]	115
Rys. 5.14. Średnie pole powierzchni klastra A w funkcji średniej szerokości rozwarcia rysy I ; zależność funkcyjna AI dla grupy próbek wykonanych z CEM I 42,5R (linia przerywana) oraz z CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]	116
Rys. 5.15. a) i b) Szerokość rozwarcia rys po oddziaływaniu szoku termicznego w zależności od wielkości klastra [opracowanie własne]	120
Rys. 5.16. Wpływ wskaźnika w/s na rozmiar klastra i szerokość rozwarcia rysy: a) duży wskaźnik w/s , b) mały wskaźnik w/s ; I – początkowy układ ziaren cementu w środowisku wodnym; II – tworzenie się strukturalnych klastrów w wyniku procesu hydratacji cementu; III – formowanie się rys w materiale w wyniku działania odkształceń objętościowych materiału [opracowanie własne]	122
Rys. 5.17. Zależność wytrzymałości na ściskanie po szoku termicznym $f_c(T)$ od pola powierzchni klastra A w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]	127
Rys. 5.18. Zależność wytrzymałości na ściskanie po szoku termicznym $f_c(T)$ od szerokości rozwarcia rysy I w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]	128

Rys. 5.19. Zależność wytrzymałości na rozciąganie po szoku termicznym $f_{cf}(T)$ od pola powierzchni klastra A w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne].....	128
Rys. 5.20. Zależność wytrzymałości na rozciąganie po szoku termicznym $f_{cf}(T)$ od szerokości rozwarcia rysy I w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne].....	129
Rys. 5.21. Zależność kruchości po szoku termicznym $f_{cf}/f_c(T)$ od pola powierzchni klastra A kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne].....	129
Rys. 5.22. Zależność kruchości po szoku termicznym $f_{cf}/f_c(T)$ od szerokości rozwarcia rysy I w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne].....	130
Rys. 5.23. Zależność gęstości pozornej po szoku termicznym $D(T)$ od pola powierzchni klastra A w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne].....	133
Rys. 5.24. Zależność gęstości pozornej po szoku termicznym $D(T)$ od szerokości rozwarcia rysy I w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne].....	133
Rys. 5.25. Zależność skurczu po szoku termicznym $s_{28}(T)$ od pola powierzchni klastra A w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne].....	134
Rys. 5.26. Zależność skurczu po szoku termicznym $s_{28}(T)$ od szerokości rozwarcia rysy I w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne].....	134
Rys. 5.27. Zależność przyrostu odkształceń skurczowych po szoku termicznym $\Delta s(T)$ od pola powierzchni klastra A w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]	135
Rys. 5.28. Zależność przyrostu odkształceń skurczowych po szoku termicznym $\Delta s(T)$ od szerokości rozwarcia rysy I w kryterium zastosowanego cementu: CEM I 42,5R (linia przerywana) i CEM I 52,5R (linia ciągła) [opracowanie własne]	135

Rys. 5.29. Fotografie SEM mikrostruktury klasycznego zaczynu cementowego (C52): a) powiększenie 10000x, b) powiększenie 20000x; opisy oznaczeń w tekście [opracowanie własne].....	137
Rys. 5.30. Fotografie SEM mikrostruktury zaczynu cementowego modyfikowanego metakaolinitem (C52MT): a) powiększenie 10000x, b) powiększenie 10000x – inny obszar; opisy oznaczeń w tekście [opracowanie własne].....	138
Rys. 5.31. Fotografie SEM mikrostruktury zaczynu cementowego modyfikowanego mikrokrzemionką (C52MK): a) powiększenie 5000x, b) powiększenie 10000x; opisy oznaczeń w tekście [opracowanie własne].....	138
Rys. 5.32. Fotografie SEM mikrostruktury zaczynu cementowego z dodatkiem włókien polipropylenowych (C52PP): a) powiększenie 2000x, b) powiększenie 10000x; opisy oznaczeń w tekście [opracowanie własne].....	139
Rys. 5.33. Fotografie SEM mikrostruktury zaczynu cementowego z dodatkiem nanorurek węglowych (C52CNT): a) powiększenie 1000x, b) powiększenie 25000x, c) powiększenie 20000, d) powiększenie 40000x; opisy oznaczeń w tekście [opracowanie własne].....	140
Rys. 5.34. Widmo EDS próbki zaczynu serii C52 wraz z obrazem SEM analizowanego obszaru [opracowanie własne]	142
Rys. 5.35. Widmo EDS próbki zaczynu serii C52MT wraz z obrazem SEM analizowanego obszaru [opracowanie własne]	143
Rys. 5.36. Widmo EDS próbki zaczynu serii C52MK wraz z obrazem SEM analizowanego obszaru [opracowanie własne]	144
Rys. 5.37. Widmo EDS próbki zaczynu serii C52PP wraz z obrazem SEM analizowanego obszaru [opracowanie własne]	144
Rys. 5.38. Widmo EDS próbki zaczynu serii C52CNT wraz z obrazem SEM analizowanego obszaru [opracowanie własne]	145