

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕТАЛЛУРГИЯ

УДК 539.4.015.2

П. А. ВИТЯЗЬ, Э. Д. ПОДЛОЗНЫЙ, Л. И. ГРЕЧИХИН

**НАНОТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА УПРОЧНЕННОГО БЕТОНА
С РАЗЛИЧНОЙ МАТРИЦЕЙ КОМПОЗИТА**

*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
ЧУО «БИП- институт правоведения»,
Белорусский национальный технический университет*

Введение. Постановка арматуры в матрицу композиционного бетона приводит к увеличению прочности и жесткости строительных конструкций [1, 2]. Причины такого явления остаются не достаточно ясными. Так, в работе [3] сделана попытка на интегральном уровне смоделировать механическое воздействие арматуры с матрицей композита с учетом трещинообразования, скольжения арматуры относительно бетона и влияния расположения арматурных стержней на напряженно-деформированное состояние железобетонных конструкций. Полученные результаты представляют интерес с точки зрения возможного моделирования интегральных механических свойств железобетонных конструкций. Однако без обоснования физической модели строения композиционного бетона и его взаимодействия с арматурными железными стержнями не представляется возможным применить предложенный метод компьютерного моделирования для обоснования оптимальной технологии получения бетонных строительных конструкций с максимально увеличенной прочностью и жесткостью.

В настоящее время особое внимание уделяется анализу строения композиционных материалов на наноуровне. Начиная с середины восьмидесятых годов прошлого века опубликовано большое количество работ (преимущественно экспериментальных) в этом направлении [4]. Теоретическое обоснование строения композитных материалов на наноуровне нашло отражение в [5–7]. Кластерные образования экспериментально обнаружены в расплавах при использовании метода молекулярной динамики [8], а в композитных материалах кластерные образования обнаружены и исследованы в [9]. Таким образом, нанокластерное строение композитного конденсированного состояния прочно вошло в науку и технику.

В этой связи применительно к железобетону необходимо *выяснить структуру композитного железобетона и различные типы взаимодействий, которые его формируют, на наноуровне.* В соответствии с поставленной целью возникает необходимость решения следующих задач:

- образование многоатомных молекул карбоната кальция, двуокиси кремния, окиси алюминия, молекул гематита и магнетита, которые являются основой композитного железобетона;
- формирование кластерных образований многоатомными молекулами;
- выяснение механизма межкластерного взаимодействия в композитном железобетоне;
- определение основных требований к технологии изготовления железобетонных конструкций с максимальными характеристиками прочности и жесткости.

Ниже рассмотрим последовательно каждую из сформулированных задач.

Образование многоатомных молекул. Общая схема предложена в [6, 7]. При этом предполагается, что вначале образуются двухатомные молекулы, которые взаимодействуют друг с другом и с отдельными атомами. Образующиеся трехатомные молекулы взаимодействуют с отдельными атомами, с двухатомными и трехатомными молекулами. С этих позиций выясним, как

образуются многоатомные молекулы, формирующие матрицу композиционного бетона. Исходные данные по атомам, участвующим в формировании бетонного композита и железной арматуры, приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Исходные данные отдельных атомов, участвующих в формировании железобетонных конструкций

Элемент	Энергия ионизации θ , (эВ) [12], радиусы атомов и ионов r [13] (Å) с эффективным зарядом Z^* , межъядерное расстояние двухатомной молекулы r_e (Å), ковалентный радиус $r_{ков}$, [11] (Å) и энергия Ферми конденсированного состояния ϵ_F , эВ								
	$\theta_{i,1}$	$\theta_{i,2}$	$\theta_{i,3}$	r_1/Z_1^*	r_2/Z_2^*	r_3/Z_3^*	r_e	$r_{ков}$	ϵ_F
O	13,62	35,1	54,9	0,655/0,619	0,571/1,391	0,529/2,059	1,207	0,60	2,012
Ca	6,11	11,9	50,9	2,231/0,887	1,953/1,612	0,717/2,531	—	1,97	2,682
H	13,6	—	—	0,529/1,0	—	—	0,741	—	—
C	11,26	24,4	47,9	0,922/0,718	0,84/1,421	0,76/2,525	1,242	0,77	1,085
Si	8,15	16,3	33,5	1,475/0,834	1,113/1,258	0,894/1/938	2,242	1,18	2,665
Fe	7,87	16,2	30,6	1,715/0,936	1,31/1,472	1,06/2,249	2,017	1,26	2,432
Al	5,99	18,8	28,4	1,816/0,753	1,285/1,675	1,185/2,334	2,56	1,43	1,603

Образование молекулы карбоната кальция CaCO_3 происходит в два этапа. Вначале образуются двухатомные молекулы CaO и CO , а затем они взаимодействуют друг с другом и с атомом кислорода. При этом атом кислорода может находиться только у радикала CO , у которого имеется свободная валентная связь, и образовывать молекулу CO_2 . Поэтому в молекуле карбоната кальция молекула CaO взаимодействует с молекулой CO_2 .

Атомы кислорода и кальция в молекуле CaO на расстоянии $r_e = 1,822 \text{ \AA}$ связаны между собой ковалентной и ионной связью, а также электрон-дипольным взаимодействием. Атом кальция встроенным дипольным электрическим моментом не обладает, а атом кислорода вследствие взаимодействия p - и s -электронов внутри атома обладает встроенным дипольным электрическим моментом, равным $5,37 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ [6, 7]. Ковалентная связь определяется по формуле [7]

$$E_{ков} = \sum_{i=1}^3 N_i \kappa_i^2 \left[\sum_{k=0}^3 \sum_{l=0}^3 Z_{a,k}^* Z_{b,l}^* \int_{(a)} \int_{(b)} \rho_{e,a}(\epsilon_k) \rho_{e,b}(\epsilon_l) \left(\frac{H_{1,1} + H_{1,2}}{1+S} \right)_{k,l} d\epsilon_k d\epsilon_l \right] = 3,83 \text{ эВ.} \quad (1)$$

Здесь N_i – количество частиц в i -й координационной сфере; κ_i – коэффициент затенения частицами i -й координационной сферы; $Z_{a,k}^*$ и $Z_{b,l}^*$ – эффективные заряды взаимодействующих частиц; $\rho_{e,a}$ и $\rho_{e,b}$ – распределение электронных плотностей частиц a и b ; $H_{1,1}$, $H_{1,2}$ и S – биполярные интегралы: кулоновский, обменный и перекрытия; ϵ_k и ϵ_l – переменные значения энергии валентных электронов взаимодействующих частиц.

Выражение (1) позволяет получать ковалентную связь до равновесного расстояния между взаимодействующими частицами. При расстояниях, меньших равновесного, для описания бинарного взаимодействия можно воспользоваться различными аппроксимациями. Наиболее хорошее совпадение при малых значениях расстояний между ядрами атомных систем дает аппроксимация Леннарда–Джонса вида [14]

$$U(r) = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}, \quad (2)$$

где постоянные a и b в потенциале Леннарда–Джонса определяются по значению энергии связи и равенству нулю первой производной от выражения (1) на равновесном расстоянии, т. е.

$$a = 2E_{св} R_{a,b}^6; \quad b = E_{св} R_{a,b}^{12}. \quad (3)$$

Если кластеры формируются многоатомными молекулами, то следует на расстояниях, меньших равновесного, применять аппроксимацию Морза [15].

Вероятность пребывания обоих валентных электронов у одного из атомов молекулы CaO равна $P = 0,592$, а вероятность перехода валентного электрона от одного атома к другому опреде-

ляется интегралом перекрытия $S = 0,336$. С учетом этих данных энергия ионной связи молекулы CaO составляет

$$E_{\text{ион}} = PS \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} = 1,574 \text{ эВ.} \quad (4)$$

Поскольку ковалентная связь обусловлена обменной энергией валентных электронов, то дипольный электрический момент атома кислорода направлен своим отрицательным полюсом на атом кальция. Электрон–дипольное взаимодействие ослабляет энергию связи, когда атом кальция нейтрален или когда он является отрицательным ионом ($P_1 = 0,511$). Тогда

$$E_{e-\delta} = [P_1 + (1 - P)] \frac{P_{3,0} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} = 0,886 \text{ эВ.} \quad (5)$$

Величина результирующей энергии связи молекулы CaO $E_{\text{рез}} = 4,52$ эВ. Экспериментальное значение 4,3 эВ [10] получено с погрешностью не более 10%. Поэтому теоретическое значение в пределах допущенных ошибок измерений совпадает с данными эксперимента.

Энергия ионизации определяется по следующей формуле:

$$\Theta_i = P_1 \Theta_{i,1} + P_2 \Theta_{i,2} + P_1 S \Theta_{i,2} + P_2 S \Theta_{i,1} = 6,725 \text{ эВ,} \quad (6)$$

где P_1, P_2 – вероятности пребывания обоих валентных электронов вблизи первого и второго атомов; $P_1 S$ и $P_2 S$ – совместные вероятности, $\Theta_{i,1}$ и $\Theta_{i,2}$ – энергии ионизации первого и второго атомов (Ca и O).

Экспериментальное значение 6,5 эВ получено с точностью 3–10%. В пределах допущенных ошибок измерений значения экспериментальных данных совпадают с теоретическим. Следовательно, разработанная в [6, 7] модель двухчастичной квантовой теории может быть применена и для других молекулярных структур.

Дипольный электрический момент молекулы CaO соответствует дипольному электрическому моменту атома кислорода $5,37 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Аналогичный расчет был выполнен для двухатомной молекулы угарного газа CO. Встроенный электрический момент для атома углерода получен в [7] и составляет $5,71 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Разность дипольных электрических моментов в молекуле CO равна $0,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, а экспериментальное значение $0,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м [10]. Такое хорошее совпадение свидетельствует о том, что для всех двухатомных молекул вследствие сильной ковалентной связи дипольные электрические моменты направлены противоположно. Если использовать значение межъядерного расстояния $r_e = 1,128 \text{ \AA}$, приведенное в [10], то интеграл перекрытия получается больше единицы, что недопустимо по определению интеграла перекрытия. Кроме того, энергия диссоциации превышает экспериментальное значение, которое определено достаточно точно. Поэтому межъядерное расстояние для молекулы CO было использовано как вариационный параметр, который при совпадении энергий диссоциации составил: $r_e = 1,252 \text{ \AA}$. Отличие от значения, приведенного в [10], составляет 11%, что вполне допустимо при определении межъядерного расстояния.

В соответствии с формулами (1)–(4) для молекулы CO получено: $E_{\text{ков.}} = -6,618$ эВ; $E_{\text{ион}} = -4,880$ эВ; $E_{e-\delta} = 0,13$ эВ; $E_{o-\delta} = 1,757$ эВ; $\Theta_i = 11,5$ эВ; $D = 11,09$ эВ. Заметное расхождение имеет место для энергии ионизации: $\Delta\Theta_i = 14,04 - 11,05 = 3,514$ эВ. Видимо, в этом случае модель необходимо уточнять.

В реакции образования $\text{CO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2$ энергия разрыва связи определяется по формулам (1)–(3). Если принять межъядерное расстояние равным сумме ковалентных радиусов CO и O $1,315 \text{ \AA}$, а энергию ионизации молекулы $\text{CO}_2 - 13,79$ эВ, то энергия разрыва связи равна табличному значению [10], а интеграл перекрытия составил 0,351. На основании этих исходных данных результирующий электрический момент молекулы CO_2 равен $1,108 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

Молекула карбоната кальция CaCO_3 образуется путем взаимодействия молекул CaO и CO_2 . Максимум энергии взаимодействия имеет место при последовательном расположении дипольных электрических моментов, как это показано на рис. 1. На рисунке также показано расположе-

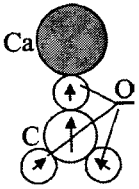


Рис. 1. Структурная схема молекулы CaCO_3

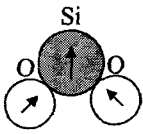


Рис. 2. Схематическое изображение молекулы кремнезема

В следующем этапе реализуется реакция $\text{SiO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2$ и образуется молекула кремнезема, схематическое изображение которой показано на рис. 2. Электрический дипольный момент с углом между связями 138° $p_{3, \text{рез}} = 5,83 \cdot 10^{-30} + 3,85 \cdot 10^{-30} = 9,68 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Энергия ионизации 11,7 эВ. Средний ковалентный радиус 1,58 Å.

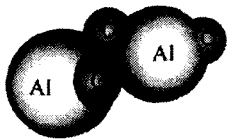


Рис. 3. Примерное строение молекулы Al_2O_3

Образование молекулы Al_2O_3 обусловлено взаимодействием атома кислорода с двумя радикалами AlO (рис. 3). Результирующая энергия связи частиц в молекуле Al_2O_3 определяется диполь-дипольным взаимодействием и ковалентной связью между радикалами AlO и взаимодействием атома кислорода с двумя радикалами AlO ковалентной и ионной связями. С учетом данных табл. 1 энергия диполь-дипольного взаимодействия между радикалами AlO будет наибольшей, если электрические диполи этих молекул расположатся последовательно. При таком расположении молекул AlO их энергия диполь-дипольного взаимодействия равна 0,878 эВ, а ковалентная связь составляет 0,270 эВ. Атом кислорода с двумя молекулами AlO обладает ковалентной связью 0,279 эВ и ионной связью 5,70 эВ. Следовательно, результирующая энергия образования молекулы Al_2O_3 имеет значение примерно 7,12 эВ, а энергия разрыва связи атома кислорода с двумя молекулами AlO ($2 \text{ AlO} - \text{O}$) – 5,97 эВ. Для изолированной молекулы Al_2O_3 дипольный электрический момент составляет $3,87 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Энергия ионизации определяется аналогично методике, которая была применена к молекуле CaO (формула (6)). Только в этом случае атом кислорода взаимодействует не с тремя, а с двумя

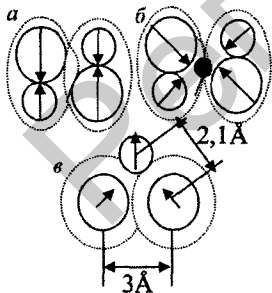


Рис. 4. Изображение молекулы гематита: а – две взаимодействующие молекулы FeO ; б – деформация молекул FeO под влиянием атома кислорода; в – изображение Fe_2O_3 в противоположной плоскости

радикалами AlO . Результат вычислений – 9,513 эВ. Структура молекулы Al_2O_3 , приведенная на рис. 3, была определена путем нахождения минимума потенциальной энергии взаимодействия атомарных структур в указанной молекуле, что и определяет достаточно большое значение дипольного электрического момента для молекул глинозема.

Образование молекул Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Образование молекулы Fe_2O_3 реализуется по такой же схеме, как и Al_2O_3 . Вначале образуются две молекулы FeO , а затем атом кислорода объединяет их в единую молекулу Fe_2O_3 с увеличением энергии связи на каждую частицу.

В молекуле FeO дипольные электрические моменты направлены противоположно, а их разность составляет результирующий дипольный электрический момент молекулы FeO : $\Delta p_{3, \text{рез}} = 7,37 \cdot 10^{-30} - 5,37 \cdot 10^{-30} = 2,00 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Межъядерное расстояние равно 1,626 Å.

В соответствии с этими данными по формулам (1)–(4) получены следующие результаты: $E_{\text{ков.}} = -7,36$ эВ; $E_{\text{ион.}} = -2,88$ эВ; $E_{e-d} = 4,33$ эВ;

$$E_{d-d} = \frac{2p_{3,1}p_{3,2}}{4\pi\epsilon_0 R^3}, \quad (7)$$

где $p_{3,1}$ и $p_{3,2}$ – дипольные электрические моменты атомов кислорода и углерода, R – расстояние между диполями, равное сумме ковалентных радиусов атомов кислорода и углерода ($0,60 + 0,77 = 1,37$ Å), которому соответствует значение энергии 1,34 эВ. Следовательно, молекула карбоната кальция является достаточно прочной.

Образование молекул Al_2O_3 и SiO_2 рассмотрено в [6,7]. Молекула SiO_2 формируется в два этапа: вначале образуется радикал SiO , а затем он взаимодействует с атомом кислорода. В двухатомной молекуле SiO электрические дипольные моменты направлены противоположно, и их разность $\Delta p_3 = 5,83 \cdot 10^{-30} - 5,37 \cdot 10^{-30} = 0,46 \cdot 10^{-30}$ Кл·м является результирующим электрическим моментом молекулы SiO .

$E_{\delta-\delta} = 1,104$ эВ; $\Theta_i = 9,5$ эВ; $D = 4,75$ эВ. В справочнике [10] приведено значение энергии диссоциации для молекулы FeO 4,2 эВ, но с указанием на достаточно грубое ее определение. Поэтому полученная теоретическая величина энергии диссоциации не противоречит экспериментальному значению. Среднеэффективный ковалентный радиус составляет 1,50 Å.

При недостатке кислорода на железе образуется окисная пленка из молекул FeO. Энергия связи FeO – FeO состоит из ковалентной и ионной связей между молекулами (–0,027 эВ); ковалентной связи между ионами однократной и двукратной ионизации атомов кислорода и железа на удалении суммы ковалентных радиусов атомов железа и кислорода (–2,730 эВ); электрон-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия (0,418 эВ) и диполь-дипольного взаимодействия результирующих диполей молекул FeO (–0,496 эВ). Результирующая энергия связи составляет 2,835 эВ, что соответствует стандартной теплоте образования 2,762 эВ [13]. Молекулы FeO в конденсированном состоянии образуют плотноупакованную гексагональную структуру.

При наличии избытка кислорода будут образовываться молекулы гематита Fe₂O₃ и магнетита Fe₃O₄. Наиболее вероятная структура, обладающая максимальной энергией связи (минимум потенциальной энергии), показана на рис. 4. Энергия связи для системы атомов, изображенных на рис. 4, со встроенными электрическими дипольными моментами определяется взаимодействием атома кислорода с двумя молекулами FeO. В результате возникают: ковалентная и ионная связь атома кислорода с молекулами FeO с ковалентным радиусом 2,1 Å (–1,895 эВ); электрон-дипольное взаимодействие атома кислорода с электрическими диполями атомов железа и кислорода с учетом образования отрицательных ионов (–0,198 эВ); ковалентная и ионная связь между молекулами FeO (–0,027 эВ); уменьшение энергии связи электрон-дипольным взаимодействием между атомами в молекулах FeO с учетом смещения их дипольных электрических моментов под влиянием атома кислорода (0,086 и 0,333 эВ); уменьшение энергии связи диполь-дипольным взаимодействием между атомами в молекулах FeO с учетом их смещения электрических диполей под влиянием атома кислорода

$$E_{\delta-\delta} = \left\{ \frac{2p_{\text{FeO}} p_{\text{FeO}} \cos \left[\arcsin \left(\frac{1,5}{2,1} \right) \right]}{4\pi\epsilon_0 (2r_{\text{FeO}})^3} + \frac{2p_{\text{FeO}}^2 \cos \left[\arcsin \left(\frac{1,5}{2,1} \right) \right]}{4\pi\epsilon_0 (2r_{\text{FeO}})^3} \right\} = 0,414 \text{ эВ.} \quad (8)$$

Ковалентная и ионная связь между атомами кислорода и ионами железа и кислорода (–1,933 и –0,388 эВ); ковалентная и ионная связь между ионами атомов молекул FeO (–2,730 эВ); электрон-дипольное взаимодействие между атомами внутри молекул FeO (+1,248 эВ) и диполь-дипольным взаимодействием между атомами внутри молекулы FeO (+0,140 эВ). Результирующая энергия связи всех частиц в молекуле Fe₂O₃ получается 9,21 эВ, а стандартная теплота образования составляет 8,52 эВ [13]. Совпадение результатов в пределах 10% вполне удовлетворительное.

Проведенный расчет теплоты образования свидетельствует о прочной связи атомов в такой достаточно сложной молекуле, как Fe₂O₃. Из проведенного расчета различных энергий связи для молекулы гематита следует, что ее среднестатистический ковалентный радиус примерно 3 Å, а результирующий дипольный электрический момент составляет $2,32 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

Молекула магнетита формируется путем взаимодействия атома кислорода с тремя молекулами FeO. Вначале формируется молекула гематита, а затем эта молекула взаимодействует с молекулой FeO. Наиболее вероятная структура приведена на рис. 5.

Дополнительно к энергии образования гематита добавляется энергия взаимодействия атома кислорода с молекулой FeO ковалентной связью (0,004 эВ), а также энергия взаимодействия молекулы FeO с двумя молекулами FeO (0,054 эВ). Атом кислорода своим дипольным электрическим моментом взаимодействует с электрическими диполями одновременно с тремя молекулами FeO и существенно деформирует эти молекулы, что приводит к возрастанию энергии связи частиц в молекуле магнетита на величину 2,212 эВ. Результирующая энергия связи составляет $9,21 + 2,212 = 11,412$ эВ. Свободная теплота образования моле-

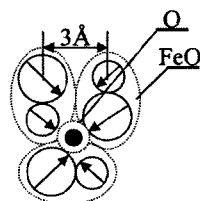


Рис. 5. Структура молекулы магнетита

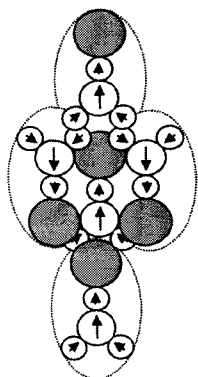


Рис. 6. Схема модели кластера карбоната кальция

кул магнетита 11,578 эВ [13]. Результирующий дипольный электрический момент молекулы магнетита составляет $3,41 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

Кластеры сложных молекул. Сложные молекулы с большим значением дипольного электрического момента образуют кластеры с простой кубической структурой ионного типа. Применительно к железобетону кластерные образования формируются сложными молекулами карбоната кальция CaCO_3 , глинозема Al_2O_3 , кремнезема SiO_2 , гематита Fe_2O_3 и магнетита Fe_3O_4 . Все эти молекулы обладают большим значением дипольного электрического момента. Поэтому, взаимодействуя друг с другом, они образуют кластер простой кубической структуры ионного кристалла. В качестве примера на рис. 6 представлена модель кластера карбоната кальция. Усредненная энергия связи одних и тех же частиц в ионном кристалле определяется по формуле [16]

$$E_{\text{св.,кл}} = \frac{8p_3^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left(-1 + \frac{0,5776}{2^{3,2}} - \frac{0,669}{3^{3,2}} + \dots \right), \quad (9)$$

где R – среднее расстояние между молекулами внутри кластера.

Результаты расчета средней энергии связи частиц внутри кластера, расстояния между частицами в кластере и средние дипольные электрические моменты сложных молекул формирующих кластер приведены в табл. 2. Из таблицы следует, что молекулы всех кластерных образований прочно связаны друг с другом. Распад кластеров при высоких температурах происходит вначале в горизонтальном направлении, а затем только в вертикальном (рис. 6). Известно, что при температуре 1098 К карбонат кальция разлагается [13]. На основании табл. 2 в кластере карбоната кальция при расчетной температуре 1098 К происходит разрыв связи молекул карбоната кальция в вертикальном направлении, при этом кластер начинает распадаться, что экспериментально отмечено, как разложение карбоната кальция.

Т а б л и ц а 2. Исходные данные и результаты расчета энергий связи внутри кластера

Параметр	Молекула, формирующая кластер				
	CaCO_3	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Fe_3O_4
$R, \text{Å}$	3,45...6,85	3,64	3,16	4,20	4,24
$p_3, \text{Кл·м} \cdot 10^{29}$	1,65	2,02	9,68	2,32	3,41
$E_{\text{св.,кл}}, \text{эВ}$	0,189	3,517	1,234	3,02	3,28
$E_{\text{св.,л}}, \text{эВ}$	0,095	0,950	0,334	0,816	1,710
$E_{\text{св.,кл}} \parallel, \text{эВ}$	0,370	0,475	0,168	0,408	0,855

Реально бетон, а тем более железобетон не разлагаются при температуре 1098 К. Это обусловлено тем, что бетон формируется в виде композита, и межкластерное взаимодействие между различными компонентами усиливает энергию связи кластерных образований внутри бетона. В этой связи рассмотрим межкластерное взаимодействие для различных компонент, составляющих железобетон.

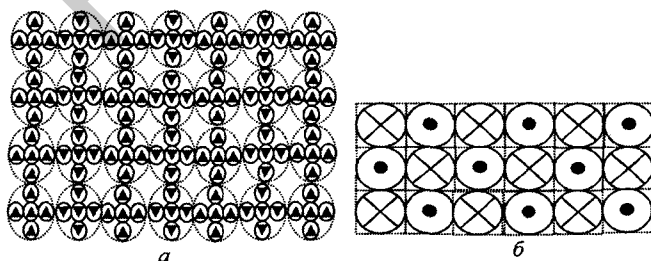


Рис. 7. Фрагмент кластерной решеточной структуры ионного кристалла: а, б – вид в вертикальной и в горизонтальной плоскостях соответственно

Межкластерное взаимодействие создает межкластерную решеточную структуру, которая определяет конденсированное состояние. На рис. 7 приведена кластерная решеточная структура ионного кристалла. Такой кристалл пронизан в вертикальном и горизонтальном направлениях столбобразными пустотами, размер которых составляет $d = 2r_{\text{кл}}(\sqrt{2} - 1)$. Поверхность та-

кого кристалла представляет собой периодическую электрически знакопеременную структуру. Упрочнить ее можно путем введения в столбообразные пустоты молекул или кластеров соответствующих размеров, обладающих сравнительно большим значением дипольного электрического момента. Рельеф поверхности определяется размером кластера.

Кластеры карбоната кальция связаны в горизонтальном направлении в основном диполь-дипольным взаимодействием, величина которого составляет 0,270 эВ, а в вертикальном направлении они связаны с энергией 0,252 эВ. Межкластерное взаимодействие цементирует бетон.

Энергосвязь кластеров карбоната кальция с кластерами глинозема, кремнезема, гематита и магнетита определяется диполь-дипольным взаимодействием. Результаты вычисления этих значений энергий сведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Межкластерное расстояние, размер межкластерных пустот и энергия связи кластера карбоната кальция с различными кластерами в железобетоне

Параметр	Кластеры					
	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O _{4,I}	Fe ₃ O _{4,II}
R, Å	3,436...6,85	5,245	5,005	5,525	5,547	3,847
d, Å	1,423...2,84	2,172	2,073	2,288	2,298	2,298
E _{св} CaCO ₃ , эВ	0,252/0,270	0,259	0,143	0,254	0,369	0,674
E·10 ¹¹ , Па при e = 0,005, T = 298 К	1,69/0,55	1,61	1,01	0,65	1,89	3,50

При замешивании бетона преимущественно используют песок кремнезема. В этом случае температурное разрушение бетона будет происходить на границе связи кластеров карбоната кальция с частицами песка. Температура расслоения кластеров карбоната кальция с частицами кремнезема в соответствии с их энергией связи (0,143 эВ) составляет примерно 1660 К.

Чтобы упрочнить бетон, необходимо заполнить столбообразные пустоты глинозема, кремнезема, гематита и магнетита молекулами карбоната кальция. Отдельные молекулы карбоната кальция можно получить путем распада кластера. Для этого можно использовать подогрев, однако он значительно усложняет технологию получения конструкционного бетона. Выход был найден в использовании водного раствора. Вода обладает большой диэлектрической проницаемостью и поэтому в воде кластеры карбоната кальция будут эффективно распадаться на отдельные атомы уже при температуре около 14 К, а в нормальных условиях кластеры карбоната кальция в водном растворе вообще не образуются.

При заполнении столбообразных пустот молекулами карбоната кальция важно, чтобы энергия связи кластеров молекул воды с той или иной основой была меньше, чем связь молекул карбоната кальция с данной основой. В этом случае молекулы карбоната кальция будут вытеснять с поверхности основы кластеры воды.

Кластеры воды обладают радиусом примерно 3,42 Å и дипольным электрическим моментом 5,37·10⁻³⁰ Кл·м. Связь кластера воды с молекулой карбоната кальция 0,073 эВ, а минимальная энергия связи между молекулами карбоната кальция 0,095 эВ. По мере выпаривания воды будут образовываться кластеры карбоната кальция и выталкивать воду на поверхность конструкционного бетона. Так протекает процесс схватывания бетона. Взаимодействие кластеров воды с кластерами всех остальных веществ составляет не более нескольких тысячных долей электрон-вольт. Поэтому вода не является препятствием для проникновения молекул карбоната кальция в основу глинозема, кремнезема, гематита и магнетита. По мере осаждения молекул карбоната кальция на той или иной основе образуются кластеры, которые должны располагаться с максимальной энергией связи.

Из табл. 3 видно, что наибольшая энергия связи реализуется при росте кластеров карбоната кальция на гематите и особенно на магнетите. Когда железные стержни используются для армирования бетона, вода каталитически разлагается на водород и кислород и поэтому на железе образуются в основном окислы магнетита.

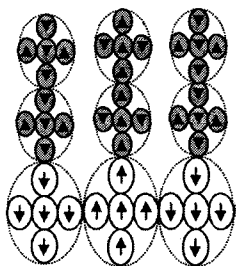


Рис. 8. Фрагмент расположения кластеров карбоната кальция на кластерах магнетита с недеформированной железной основой

При известной энергии связи, которая в основном определяется диполь-дипольным взаимодействием, представляется возможность определить модуль Юнга для различных межкластерных взаимодействий. Модуль Юнга связан с энергией связи следующим образом:

$$E = \frac{U(r) - U(r_0)}{r_0 S_{\text{кл}} e^2}, \quad (10)$$

где $U(r)$, $U(r_0)$ – потенциалы взаимодействия на расстоянии r между взаимодействующими частицами и на равновесном удалении r_0 ; $S_{\text{кл}}$ – площадь кластера; e – относительная деформация. При использовании данных табл. 3 по энергиям взаимодействия были выполнены расчеты модулей Юнга. Результаты этих вычислений приведены в табл. 3. Для чистого бетона модуль Юнга зависит от направления приложенной нагрузки. Обычно чистый бетон невозможно выполнить в виде монокристалла. Поэтому для поликристаллического бетона модуль Юнга соответствует нижнему значению, приведенному в табл. 3, т. е. $5,5 \cdot 10^{10}$ Па, а сравнить его с экспериментальными данными можно чисто качественно. Так, в [17] приводятся данные для высокопрочного бетона $4,03 \cdot 10^{10}$ Па, а с фиброй $4,16 \cdot 10^{10}$ Па. С данными эксперимента теоретический расчет совпадает достаточно убедительно.

Взаимодействие кластеров карбоната кальция с кластерами магнетита приводит к наиболее высокому значению модуля Юнга. Когда армирование бетона выполняется обычными железными стержнями, кластеры магнетита своими электрическими диполями выстраиваются перпендикулярно поверхности стержня, как это показано на рис. 8. Кластер карбоната кальция, взаимодействуя с такими кластерами, обладает сравнительно высокой энергией связи, но структура кластеров карбоната кальция получается не очень плотная. Однако даже в этом случае модуль Юнга обладает сравнительно высоким значением, но это не предел.

Если произвести заметную пластическую деформацию, то у поверхности арматуры кластеры магнетита выстроятся вдоль нее. Толстые стержни для этого не пригодны. Следует использовать тонкую проволоку класса В-II диаметром 3–5 мм, которую можно растянуть с большим усилием до границы пластической деформации. При таком армировании железобетон должен обладать еще большим значением модуля Юнга. Процесс выстраивания кластеров карбоната кальция на поверхности железа при параллельном расположении электрических дипольных моментов кластеров магнетита показан на рис. 9. Кластер карбоната кальция в данном случае взаимодействует с двумя кластерами магнетита и заполняет межкластерную пустоту. В результате диполь-дипольного взаимодействия энергия кластера карбоната кальция с основой возрастает почти в два раза. Соответственно и модуль Юнга возрастает в 1,85 раза по сравнению с железными стержнями в качестве арматуры. Исходя из рассмотренной модели формирования композитного железобетона, была разработана технология получения различных конструктивных изделий (балки, плиты, перекрытия и др.) и проведены их испытания в заводских условиях.

Нанотехнология изготовления железобетона с напряженно-деформированной тонкой проволокой. Основные требования, предъявляемые к нанотехнологии изготовления композитного железобетона с напряженно деформированной тонкой проволокой, следующие [18].

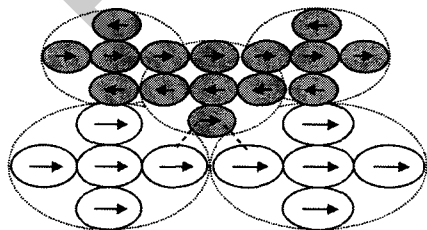


Рис. 9. Фрагмент расположения кластеров карбоната кальция между кластерами магнетита на деформированной железной основе

1. Увеличение энергии связи между нанокластерными частицами карбоната кальция происходит при последовательном расположении кластеров магнетита путем формирования арматуры из тонкой проволоки, деформацию которой производят с усилием, обеспечивающим ее работу в области перехода от упругой к пластической деформации, т. е. в области реализации «зуба текучести», когда возникает максимальное напряжение при сравнительно незначительной деформации.

2. Формирование конденсированного состояния нанокластерных частиц карбоната кальция обеспечивают послойной укладкой и уплотнением песчанно-цементной смеси с равномерным распределением по всей поверхности, что способствует схватыванию бетона с образованием кристаллического монолита нанокластеров карбоната кальция (рис. 9).

3. Чтобы не происходило деформации нанокластерной решеточной структуры карбоната кальция с образованием поликристаллического состояния, напряженно-деформируемая проволока охватывает внутренние анкеры в трех ортогональных направлениях и после охвата на последних анкерах закрепляется своими концами в напряженном состоянии.

4. Для обеспечения прочной связи между нанокластерными частицами карбоната кальция в монокристаллическом состоянии и исключения уменьшения энергии связи между кластерами при температурном изменении расположения электрических дипольных моментов в пространстве навивку проволоки производят двухслойно (вначале на нижние анкеры, а затем на верхние анкеры), при этом не происходит расслоения бетона в процессе его укладки.

Таким образом, нанотехнология получения бетона путем армирования напряженно деформированной тонкой проволокой обеспечила значительное возрастание физико-механических свойств железобетона, т. е. заметно возросли жесткость и устойчивость напряженных конструкций. Разработанная нанотехнология получения упрочненного бетона проверена в заводских условиях на различных типах железобетонных изделий. Разработанный метод армирования позволил сэкономить 50% металла по сравнению со стержневой арматурой.

Литература

1. Анелло М. А. и др. // Механика композитных материалов. 2003. Т. 39, № 4. С. 431–444.
2. Генферс Р., де Лоренцис Л. // Механика композитных материалов. 2003. № 4. С. 477–496.
3. Плескачевский Ю. М. и др. // Механика машин, механизмов и материалов. 2009. № 1. С. 67–71.
4. Головин Ю. И. Введение в нанотехнику. М., 2007.
5. Суздалев И. П., Суздалев П. И. // Успехи химии. 2001. Т. 70, вып. 3. С. 203–240.
6. Гречихин Л. И. Физика наночастиц и нанотехнологий. Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства. Мн., 2004.
7. Гречихин Л. И. Наночастицы и нанотехнологии. Мн., 2008.
8. Скребцов А. М. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2009. № 2. С. 28–31.
9. Илюшенко А. Ф. и др. // Сварка и родственные технологии. 2008. № 10. С. 97–102.
10. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М., 1980.
11. Глинка Л. М. Общая химия: Учебное пособие для вузов. 23-е изд., испр. / Под ред. В. А. Рабиновича. Л., 1983.
12. Бабичев А. П. и др. Физические величины: Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М., 1991.
13. Справочник химика в 6 томах. Т. 1. Общие сведения: Строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника. М.; Л., 1971.
14. Павлов П. В., Хохлов А. Ф. Физика твердого тела: Учеб. 3-е изд. М., 2000.
15. Гречихин Л. И., Рублева О. И. // Совершенствование технологии строительства шахт и подземных сооружений: Сб. науч. тр. Донецк, 2005. Вып. 11. С. 100–110.
16. Гречихин Л. И., Иващенко С. А. // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2002. № 4. С. 11–17.
17. Пушенко А. С. Высокопрочный бетон в условиях воздействия высоких температур при пожаре: Автореф. дис. ... канд. техн. наук (05 23 05). Ростов на Дону, 2008.
18. Подлозныи Э. Д. // Будаўніцтва. Строительство. Construction. 2000. № 1. С. 33–45.

P. A. VITYAZ, E. D. PODLOZNY, L. I. GRETCHIKHIN

NANOTECHNOLOGY OF PRODUCTION OF STRENGTHENED CONCRETE WITH VARIOUS COMPOSITE MATRIX

Summary

Various mechanisms of interaction of concrete clusters with matrix of composite SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 and Fe_3O_4 while reinforcing with strained deformable wire have been considered. Concrete reinforcing with strained thin wire realizes maximum energy of connection of calcium carbonate clusters with hematite and magnetite clusters. This leads to improvement of all physical-mechanical properties of reinforced concrete, enforced with thin strained wire.