

К НАНОТЕХНОЛОГИИ БЕТОНА И ЖЕЛЕЗОБЕТОНА

Аннотация. Рассмотрено образование молекул карбоната кальция, диоксида кремния, оксида алюминия, молекул гематита, магнетита и лимонита, которые являются основой композита – железобетона, показано, каким образом формируется кластерное образование в композите. Ил. 8. Библиогр. – 3 назв.

Ключевые слова: бетон, железобетон, композит, молекулы карбоната кальция, диоксида кремния, оксида алюминия, гематита, магнетита и лимонита, дипольный момент, модуль Юнга, кластер.

Применительно к бетону и железобетону были выяснены структура и типы различных взаимодействий, которые его формируют на наноуровне, т.е. решены следующие задачи:

- рассмотрен механизм образования в бетонной смеси основных многоатомных молекул карбоната кальция, диоксида кремния, оксида алюминия; а в железобетоне – дополнительно рассмотрено образование молекул гематита, магнетита, лимонита и разработаны модели кластерных образований, формирующих многоатомные молекулы.

Вначале образуются двухатомные молекулы, которые в дальнейшем взаимодействуют друг с другом и с отдельными атомами, а затем образуются трёхатомные молекулы.

Энергия ковалентной связи бинарного взаимодействия для карбоната кальция, определённая по формуле Л.И. Гречихина составляет 3,83 эВ.

$$E_{\text{ков}} = \sum_{i=1}^3 N_i K_i^2 \left[\sum_{k=0}^3 \sum_{l=0}^3 Z_{a,k}^* Z_{b,l}^* \int \int_{(a)(b)} \rho_{e,a}(\varepsilon_k) \rho_{e,b}(\varepsilon_l) \left(\frac{H_{1,1} + H_{1,2}}{1+S} \right)_{k,l} d\varepsilon_k d\varepsilon_l \right], \quad (1)$$

Здесь N_i – количество частиц в i -й координационной сфере;

K_i - коэффициент затемнения частицами i -ой координационной сферы;

$Z_{a,k}^*, Z_{b,l}^*$ - эффективные заряды взаимодействующих частиц;

$\rho_{e,a}, \rho_{e,b}$ - распределение электронных плотностей частиц a и b ;

$H_{1,1}, H_{1,2}, S$ - биполярные интегралы: кулоновский, обменный и перекрытия;

$\varepsilon_k, \varepsilon_l$ - переменные значения энергии валентных электронов взаимодействующих частиц.

Приведены исходные данные отдельных атомов, участвующих в формировании строительных композитов типа бетона и железобетона.

Отмечается, что выражение (1) позволяет получить ковалентную связь до равновесного состояния между взаимодействующими частицами.

Если расстояния, меньшие равновесного состояния, то для бинарного взаимодействия наилучшее совпадение даёт аппроксимация Леннарда-Джонса вида

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

где постоянные a и b определяются по энергии связи.

Схема молекулы карбоната кальция

CaCO_3 приведена на рис. 1.

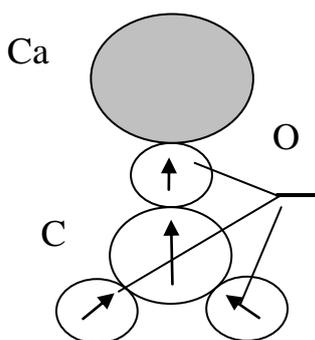


Рис. 1. Структурная схема молекулы CaCO_3

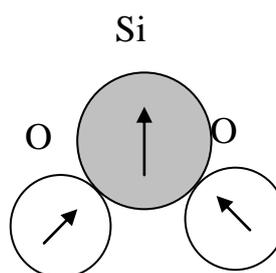


Рис. 2. Молекула кремнезема SiO_2

Структурная схема молекулы кремнезема SiO_2 изображена на рис. 2.

Молекула глинозёма Al_2O_3 образуется взаимодействием атома кислорода с двумя радикалами AlO .

Общий вид молекулы Al_2O_3 приведён на рис. 3.

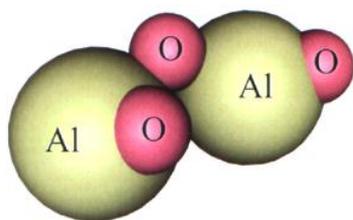


Рис.3. Примерное строение молекулы Al_2O_3

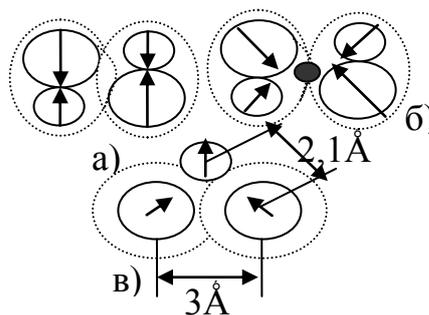


Рис. 4. Изображение молекулы гематита: а) – две взаимодействующие молекулы FeO ; б) – деформация молекул FeO под влиянием атома кислорода; в) – изображение Fe_2O_3 в противоположной плоскости рис. б

Структуры молекул $CaCO_3$, SiO_2 и Al_2O_3 были определены путём нахождения минимума потенциальной энергии взаимодействия атомарных структур в указанных молекулах.

В дальнейшем рассмотрен армированный бетон. Было рассмотрено образование молекул гематита Fe_2O_3 , магнетита F_3O_4 и лимонита $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$

Заметим, что образование молекулы Fe_2O_3 , реализуется по такой же схеме, как и для Al_2O_3 и приведено на рис. 4. При наличии избытка кислорода и молекул воды образуются молекулы гематита Fe_2O_3 , магнетита F_3O_4 и лимонита $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$.

Молекула магнетита формируется путём взаимодействия атома кислорода с тремя молекулами FeO .

Структура молекулы магнетита F_3O_4 с максимальной энергией связи приведена на рис. 5.

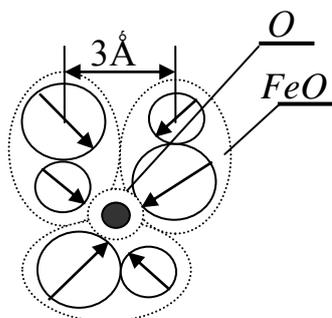


Рис. 5. Изображение молекулы магнетита

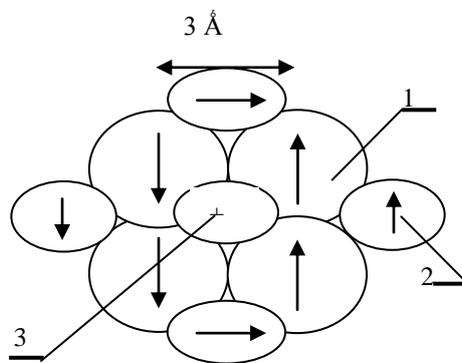


Рис. 6. Примерная структура молекулы лимонита: 1 – молекула FeO , 2 – радикал OH и 3 – молекула H_2O

Молекула лимонита $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ образуется вследствие взаимодействия двух молекул гематита Fe_2O_3 с тремя молекулами воды H_2O (см. рис. 6). При этом две молекулы воды, взаимодействуя с двумя свободными атомами кислорода, образуют четыре радикала OH^- . Каждая молекула FeO непосредственно взаимодействует с двумя молекулами FeO , с двумя молекулами OH и одной молекулой H_2O . Энергия ковалентной связи молекулы лимонита $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ составляет $2 \cdot 0,0637 + 2 \cdot 0,0683 + 0,116 = 0,380$ эВ.

После образования молекулы лимонита с распадом молекул гематита выделяется энергия $6,125 + 2 \cdot 4,4 - 2 \cdot 5,12 - 3,065 = 4,50$ эВ. Такая энергия необходима, чтобы молекулу лимонита превратить в две молекулы гематита и три молекулы воды.

Все сложные молекулы, которые участвуют в формировании строительных композитов – бетона и железобетона обладают большой энергией связи. Обладая большим значением дипольного электрического момента, сложные молекулы образуют кластеры простой кубической структуры ионного типа.

Далее рассмотрено образование кластерных формирований применительно к железобетону, образованию сложных молекул карбоната кальция CaCO_3 , глинозема Al_2O_3 , кремнезема SiO_2 и гематита Fe_2O_3 , магнетита F_3O_4 , лимонита $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Все молекулы обладают большим значением дипольного электрического момента и образуют кластер простой кубической структуры ионного кристалла.

Приведены результаты расчёта средней энергии связи частиц внутри кластера.

Межкластерное взаимодействие создаёт межкластерную решётчатую структуру, которая определяет конденсированное состояние (рис. 7).

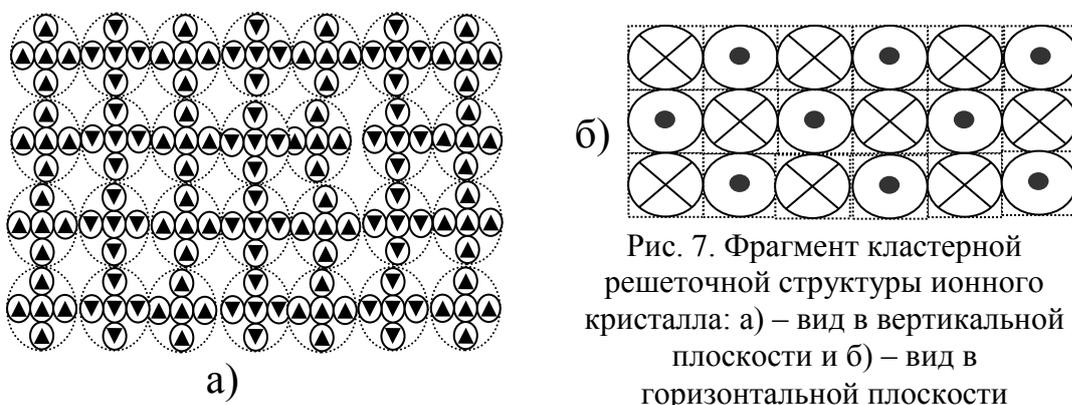


Рис. 7. Фрагмент кластерной решётчатой структуры ионного кристалла: а) – вид в вертикальной плоскости и б) – вид в горизонтальной плоскости

Кристалл пронизан в вертикальном и горизонтальном направлениях столбообразными пустотами. Межкластерное взаимодействие цементирует чистый бетон. Энергосвязь кластеров карбоната кальция с кластерами глинозёма, гематита, магнетита и лимонита определяется диполь-дипольным взаимодействием. Определены значения энергий взаимодействия.

При заполнении столбообразных пустот молекулами карбоната кальция следует стремиться, чтобы энергия связи кластеров молекул воды с основой была меньше, чем связь молекул карбоната кальция с данной основой. В этом случае молекулы карбоната кальция будут вытеснять с поверхности основы кластеры воды в соответствии со способом Чохральского. По мере испарения воды образуются кластеры карбоната кальция и вода выталкивается на поверхность конструкционного бетона, т.е. происходит схватывание бетона. По мере осаждения молекул карбоната кальция на той или иной основе образуется кластерная решётчатая структура с максимальной энергией связи.

В работе показано, что наибольшая энергия связи реализуется при росте кластеров карбоната кальция на окислах железа в виде гематита, магнетита и лимонита. На поверхности металла образуются в основном окислы гематита, магнетита и лимонита.

По известному потенциальному взаимодействию, который в основном определяется диполь-дипольным взаимодействием, представляется возможность определить модули Юнга для различных межкластерных взаимодействий по формуле:

$$E = \frac{U(r) - U(r_0)}{r_0 s_{кл} \cdot e^2}, \quad (3)$$

где $U(r)$ и $U(r_0)$ – потенциалы взаимодействия на расстоянии r между взаимодействующими частицами и на равновесном удалении r_0 , $s_{кл}$ – площадь кластера, e – относительная деформация.

Были выполнены расчёты модулей Юнга и сравнены с экспериментальными данными для высокопрочного бетона в том числе фибробетона, без учета различных дефектов, существующих в реальном бетоне. Поэтому совпадение с экспериментом до 30% считаем приемлемым.

При этом отметим, что при укладке обычной стержневой арматуры в ненапряжённом состоянии кластеры магнетита своими электрическими диполями выстраиваются перпендикулярно поверхности стержня (рис. 8).

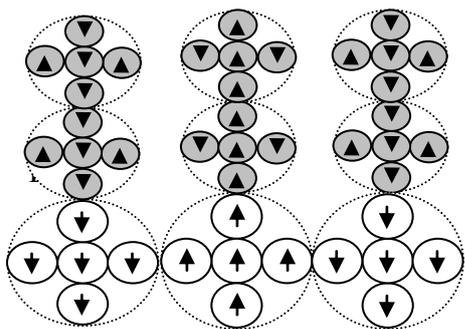


Рис. 8. Фрагмент расположения кластеров карбоната кальция на кластерах магнетита с недеформированной железной основой

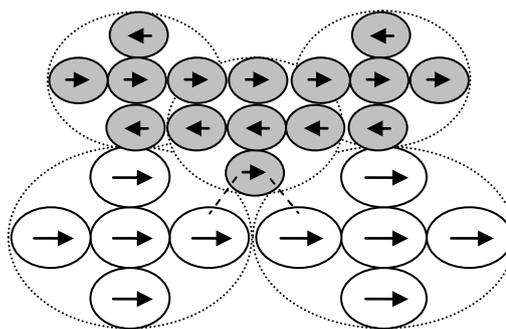


Рис. 9. Фрагмент расположения кластеров карбоната кальция между кластерами магнетита на деформированной железной основе

В то же время при упругой деформации кластеры магнетита выстроятся вдоль поверхности. При этом следует использовать тонкую проволоку класса В-II диаметра 3-5 мм, которую можно растянуть с большим усилием до границы пластической деформации.

В случае деформирования тонкой проволоки кластеры карбоната кальция выстраиваются на поверхности железа при параллельном расположении электрических дипольных моментов (рис. 9). В результате диполь-дипольного взаимодействия энергия кластера карбоната кальция с основой возрастает почти в два раза и модуль Юнга возрастает в 1,85 раза по сравнению с использованием ненапряжённой стержневой арматуры.

Исходя из рассмотренной модели формирования композита была разработана технология получения различных конструкционных строительных изделий (балки, плиты, панели).

Література

1. Гречихин, Л.И. Наночастицы и нанотехнологии / Л.И. Гречихин. – Минск: Право и экономика. – 2008. – 406 с.
2. Витязь, П.А. Системный подход к анализу формирования и деградации структур наноматериалов / П.А. Витязь, М.Л. Хейфец, А.Г. Колмаков // 50 международный научный симпозиум «Актуальные проблемы прочности». 27.09 – 1.10.2010г, Витебск. Матер. конфер. Ч.1 / УО «ВГТУ». – Витебск. – 2010. – С. 4-6.
3. Подлозный, Э.Д. Проблема производства преднапряженного бетона по нанотехнологии / Э.Д. Подлозный, Л.И. Гречихин // Бетон и железобетон в Украине. – 2010. - №1. – С. 7-9.