

УДК 691.3:539.42:620.3

Чернышов Е.М. – доктор технических наук, профессор

Славчева Г.С. – доктор технических наук, профессор

E-mail: gslavcheva@yandex.ru

Артамонова О.В. – кандидат химических наук, доцент

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 394006, Россия, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84

К концептуальным моделям управления сопротивлением разрушению наномодифицированных структур конгломератных строительных композитов

Аннотация

Анализируются концептуальные модели, отражающие закономерные взаимосвязи структуры с механикой проявления конструкционных свойств конгломератных строительных композитов. Систематизированы представления, отражающие существо влияния характеристик структуры на потенциал сопротивления разрушению композитов на уровне индивидуальных кристаллов, уровне агломерата и сростка кристаллов, уровне цементирующего вещества. Определены подходы к обоснованию условий наномодифицирующего воздействия на развитие процессов структурообразования в целях управления сопротивлением разрушению композитов.

Ключевые слова: концептуальные модели, система твердения, строительный композит, наномодифицирование структуры.

Приступая к рассмотрению концептуальных моделей, авторы исходят из положения о том, что наномодифицирование структуры, это, во-первых, действие, во-вторых, процесс с его кинетикой и энергетикой, а в-третьих, это его результат. При управлении сопротивлением разрушению композитов посредством наномодифицирования речь должна идти о выборе средств из арсенала «нано» и о решении задачи получения выигрыша по уровню качества R [1]. Анализ закономерностей механики свойств материалов позволяет принять соответствующие концептуальные модели, и на этой основе обозначить факторное пространство наномодифицирующего управления получаемыми параметрами состава, структуры и состояния композита.

В исследованиях условий повышения потенциала сопротивления структуры разрушению целесообразно выделять уровни её наномодифицирования: уровень отдельного кристалла; уровень их агломератов и кристаллического сростка (кристаллита); уровень цементирующего вещества; уровень композита.

На уровне макроструктуры плотного и макропористого конгломератного композита управление влиянием состава и структуры на механизм разрушения может исходить из учета роли твердых дисперсных частиц и роли макропор, являющихся включениями в соответствующем матричном (цементном, силикатном, керамическом) материале.

Влияние зерен твердых частиц на механизм формирования поля напряжений и процесс разрушения композита в основных чертах оказывается подобным для включений частиц крупного, мелкого заполнителя, микрозаполнителя, остаточных зерен цемента и других компонентов в матрице. Существо технологических задач формирования структуры плотного по структуре композита как двухкомпонентной системы из матрицы микробетона и включений в виде зерен заключается в оптимизации соотношений их объемов, в выборе рациональной гранулометрии зерен наполнителя, в обеспечении условий их однородного размещения в матрице, а также образования возможно более прочного контакта поверхности зерен с материалом матрицы.

В конгломератных строительных композитах определяющее влияние на сопротивление хрупкому разрушению будут оказывать, естественно, и параметры структуры порового пространства. По Г.П. Черепанову (Черепанов Г.П. Механика хрупкого разрушения. – М.: Наука, 1974. – 640 с.) хрупкие плотные и макропористые

материалы в связи с их пористостью имеют следующую оценку для вязкости разрушения K_{IC} при нормальном отрыве:

$$K_{IC} = a \cdot (1 - V_n) \cdot K_{IC0} + b \cdot V_n \cdot \sigma_M^* \cdot \sqrt{\bar{d}_n}, \quad (1)$$

где V_n – пористость (объем пор в единице объема материала); K_{IC} – вязкость разрушения монолитного материала от нормального разрыва при развитии трещины; σ_M^* – теоретическая прочность монолитного материала; \bar{d}_n – средний диаметр пор; a , b – коэффициенты.

Прочность же материала с порами выражается соотношениями:

$$\sigma_{n,\mu} = \alpha(V_n, \mu) \cdot \frac{K_{IC}}{d_{nmax}}, \quad \text{при } \lambda \ll \bar{d}_n, \quad (2)$$

$$\sigma_{n,\mu} = \alpha_0(\mu) \cdot \frac{K_{IC}}{\sqrt{\lambda}}, \quad \text{при } \lambda \gg \bar{d}_n. \quad (3)$$

Здесь d_{nmax} – наибольший диаметр одной поры; λ – характерный линейный размер дефекта; $\alpha(V_n, \mu)$, $\alpha_0(\mu)$ – некоторые безразмерные функции своих аргументов.

Из выражений (1-3) следует, что при заданной вязкости разрушения или прочности твердой фазы монолитного материала сопротивление разрушению и прочность пористого композита определяется величиной общей пористости, распределением пор по размерам и соотношением размера дефектов и пор. Все виды пор, являющиеся необходимыми составными частями материала, должны рассматриваться как концентраторы напряжений, различающиеся в связи с их формой и размером, степенью своего влияния на диссипацию, локализацию и концентрацию напряжений и, в итоге, на характеристику поля напряжений в структуре композита.

Повышение сопротивления структуры разрушению на уровне цементирующего вещества реализуется через оптимизацию пространственно-геометрического размещения и объемного соотношения основных морфологических составляющих в структуре цементного камня (как матричной субстанции композита):

- скрытокристаллической, повышающей вязкость разрушения цементирующего вещества из-за её способности к пластическому деформированию и, следовательно, обеспечивающей возрастание затрат энергии на производство пластических деформаций твердой фазы до момента трещинообразования;

- волокнисто-игольчатой, повышающей затраты энергии разрушения за счет большого числа хаотически размещенных в объеме контактов и границ раздела, влияющих на картину ветвления и фрактализации возникающих и развивающихся в структуре нано- и микротрещин;

- пластинчато-призматической, повышающей упругие свойства и дополнительно обеспечивающей наряду с волокнисто-игольчатой эффект «самомикроармирования» и возрастание вязкости разрушения цементирующего вещества.

Ясно, что весьма существенно прочностные характеристики на данном структурном уровне определяются и удельным объемом нано- и микропор, являющихся самостоятельными концентраторами напряжений.

На уровне агломерата и сростка кристаллов (кристаллита) влияние индивидуальных кристаллов на прочность реализуется через пространственно-геометрическую конструкцию их структуры. Прочность контактов в сростке представляет вероятностную функцию распределения значений в диапазоне от максимально возможной величины у закономерных (к примеру, эпитаксиальных) до минимальной у незакономерных контактов сростания или примыкания. В целом сопротивление разрушению определяется особенностями упаковки кристаллов в укрупненные кристаллические агломераты (агрегаты) и сростки.

Прочность кристаллического агломерата, кристаллического сростка в связи с особенностями его формирования в непрерывный трехмерный каркас можно (по Чернышову Е.М.) выразить функцией вида:

$$R_{KC} = f(N_{ce}; \frac{dR_N}{dN_{ce}}; K^i K^{ii}), \quad (4)$$

где N_{ce} – число контактов в единице геометрического объема агломерата, кристаллического сростка; dR_N/dN_{ce} – плотность распределения контактов по прочности;

R_N – прочность отдельного контакта, определяемая его видом (контакт срастания или примыкания; кристаллический или коагуляционный) и соответственно типом связи в контакте, степенью дефектности и степенью напряженного состояния контакта; K' – показатель, характеризующий долю числа контактов, воспринимающих напряжения при действии внешних нагрузок (связан с диссипацией энергии воздействий в структуре и зависящей от её однородности – неоднородности); K'' – показатель, концентрации напряжений в агломерате, кристаллическом сростке при действии внешних нагрузок, зависящий от геометрии упаковки кристаллов и субмикроростков в них.

Щуровым А.Ф. предлагается соотношение связи прочности со средним размером агломератов, кристаллитов в форме модифицированного **уравнения Гриффитса-Орована** (Щуров А.Ф. Дисперсная структура и прочность гидросиликатов кальция / Гидросиликаты и их применение. Тез. докл. Всесоюзного семинара. – Каунас, 1980. – С. 159-161), в которое входит величина модуля упругости субстанции, связанная с составом и кристаллохимическим строением кристалла, включенного в кристаллический сросток:

$$\sigma_{pm} = \left(\frac{E_{pm} \cdot \gamma^*}{t} \right)^{1/2} \cdot (1 - V_n)^n = K_C \cdot t^{-1/2} \cdot (1 - V_n)^n, \quad (5)$$

где σ_{pm} – разрушающее напряжение при одноосном сжатии; E_{pm} – модуль упругости; $\gamma^* = \gamma + \Delta\gamma$ – эффективная поверхностная энергия разрушения, здесь γ – поверхностная энергия, а $\Delta\gamma$ – дополнительная работа, идущая на производство локальной пластической деформации и образование ступенчатых поверхностей скола; t – средний размер кристаллита; K_C – коэффициент вязкости разрушения; V_n – пористость; n – эмпирический коэффициент, который изменяется в интервале от 2,6 до 4,3.

При переходе к технологическим задачам наномодифицирования структуры зависимости (4, 5) являются основой рассмотрения вопросов управления стадиями эволюционного маршрута формирования твердого состояния, концептуально показывая, что управляющее воздействие посредством наномодифицирования для двух рассмотренных структурных уровней может касаться регулирования, во-первых, размеров, кристаллохимических и морфологических характеристик, меры дефектности индивидуальных кристаллов, а во-вторых, геометрии упаковки кристаллов и субмикроростков в агломератах, кристаллических сростках, количества и прочности контактов в них. И именно в связи с этим становится очевидной нанотехнологическая проблема «зонирования», «кластеризации» объема накапливающейся и видоизменяющейся субмикроростковой и кристаллической фазы. На данном уровне условиям повышения сопротивления разрушению цементных и силикатных систем отвечает формирование гидросиликатных фаз гелевидной и волокнисто-игольчатой морфологии, как обеспечивающих наибольшее число и прочность контактов в единице объема.

Достигаемые эффекты наномодифицирования структуры на уровне отдельных кристаллов, их агломератов и кристаллического сростка (кристаллита), безусловно, проявляют себя и на уровне структуры цементирующего вещества как следствие этих эффектов, поскольку именно структура цементирующего вещества определяет свойства получаемой системы твердения (матрицы) композита.

При рассмотрении целесообразности модифицирования структуры на уровне индивидуальных кристаллов можно опереться на известное **уравнение Холла-Петча** (Армстронг Р.В. Прочностные свойства металлов со сверхмелким зерном / Сверхмелкое зерно в металлах. Сб. статей пер. с англ. В.В. Романеева, А.А. Григорьяна. – М.: Металлургия, 1973. – С. 11-40):

$$\sigma = m \cdot \sigma_0 + m \cdot k \cdot d^{-1/2}, \quad (6)$$

где σ – предел прочности; m – коэффициент, связанный с характеристиками (кристаллохимии и морфологии) структурной единицы; σ_0 – напряжение, необходимое для того, чтобы вызвать начало разрушения структурной единицы в отсутствие сопротивления со стороны границ в кристаллите; d – размер структурной единицы; k – величина концентрации напряжений у вершины начальной трещины, зависящей от количества и характера дефектов структурной единицы.

Данное уравнение отражает связь предела прочности структурной единицы с её размером, кристаллохимическими и морфологическими характеристиками и мерой дефектности, то есть с теми параметрами структуры, которые и подлежат изменению посредством наномодифицирования на стадии зарождения частиц твердой фазы.

Обращаясь к основам «системно-структурного» влияния на механику проявления конструктивных свойств, укажем, что сопротивление композитов разрушению опирается на три определяющих положения (концепта) [2, 3]:

- первое положение отражает роль и значение физико-химических связей, обеспечивающих уровень возможного сопротивления структуры силовым механическим воздействиям;

- второе положение учитывает условия формирования напряженного состояния материала через зависимость меры однородности (неоднородности) возникающего в нем поля напряжений от однородности состава и структуры композита;

- третье положение принимает во внимание существо механизма разрушения материала в непосредственной взаимосвязи развития пластического деформирования, образования и распространения трещин в материале с его составом и структурой.

В прикладном отношении соответственно этим трем положениям (концептам) выделяются три группы структурных факторов управления сопротивлением материалов разрушению.

Первая группа структурных факторов соотносится с управлением: а) видом физических и физико-химических внутренних связей кристаллов (субмикроструктур) возникающей твердой фазы вещества посредством регулирования их кристаллохимических характеристик, химико-минералогического состава; б) количеством связей в единице объема агломератов и кристаллитов путем регулирования дисперсности и морфологии составляющих его частиц; в) объемным содержанием новообразований (кристаллов, агломератов, кристаллитов) цементирующего вещества, г) состоянием, качеством связей в контактной зоне зерен наполнителя с цементирующим веществом.

В нанотехнологиях с учетом этих структурных факторов можно обратиться к способам регулирования состояния пересыщения исходной системы, влияющей на скорость появления и параметры структуры зародыша кристалла, а именно, к введению в систему наночастиц с родственными кристаллохимическим строением и (или) регулированием растворимости компонентов посредством тепловых или иных воздействий на систему [4, 5]. Механизм наномодифицирующего влияния добавок на уровне процессов формирования отдельного кристалла оказывается связан с возможностью непосредственно химического участия наноразмерных частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений, что обеспечивает ускорение развития молекулярного кластера зародыша частицы. А такая возможность определяется как субстанциональным признаком, то есть химико-минералогическим составом вводимых наночастиц, так и геометрическим признаком, то есть повышенными значениями удельной площади их поверхности и поверхностной энергии [6, 7].

Вторая группа структурных факторов соответствует управлению: а) объемным соотношением структурных элементов в геометрическом объеме материала в целом и в пределах рассматриваемых масштабных уровней; б) функцией распределения по размерам структурных элементов материала (частиц цементирующего вещества, пор, зерен наполняющих компонентов и др.); в) мерой однородности пространственного размещения структурных составляющих материала в его объеме.

Основными нанотехнологическими приемами в данном случае является создание дополнительных центров кристаллизации, а это обеспечивается введением обоснованной дозы наноразмерных добавок оптимального размера и подходящей кристаллохимической структуры. Также для формирования необходимого размерного габитуса кристаллов целесообразно вводить определенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые могут избирательно блокировать рост отдельных их граней, тем самым влияя на их геометрию. Их использование позволяет регулировать и процесс агломерации кристаллов, за счет изменения типа физико-химической адсорбции на границе раздела фаз, термодинамику и кинетику процесса, обеспечивая возможность регулирования размеров и формы агломерата, сростка, количества в них кристаллов и их контактов [8].

Третья группа факторов опирается на возможности управления силовыми и энергетическими условиями пластического деформирования, образования, торможения развития и распространения трещин как за счет собственных возможностей структуры (в том числе, например, самомикрoармирования), так и за счет введения в материал дополнительных структурных элементов, способных изменять условия деформирования, тормозить развитие и распространение трещин.

Список библиографических ссылок

1. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 2. К проблеме концептуальных моделей наномодифицирования структуры // Строительные материалы, 2014, № 4. – С. 73-83.
2. Чернышов Е.М. Управление сопротивлением конгломератных строительных композитов разрушению (основные концепции и вопросы теории) // Вестник гражданских инженеров, 2009, № 3. – С. 148-159.
3. Чернышов Е.М. Развитие теории системно-структурного материаловедения и высоких технологий строительных композитов нового поколения // Строительные материалы, 2011, № 7. – С. 54-60.
4. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 309 с.
5. Артамонова О.В., Чернышов Е.М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 1. Общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок // Строительные материалы, 2013, № 9. – С. 82- 95.
6. Ваучский М.Н. Направленное формирование упорядоченной надмолекулярной кристаллической структуры гидратированных минеральных вяжущих // Вестник гражданских инженеров, 2010, № 2(3). – С. 44-47.
7. Юдович М.Е., Пономарев А.Н., Гареев С.И. Поверхностно-активные свойства наномодифицированных пластификаторов // Строительные материалы, 2008, № 3. – С. 2-3.
8. Коротких Д.Н., Артамонова О.В., Чернышов Е.М. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал, 2009, № 2. – С. 42-49.

Chernyshov E.M. – doctor of technical sciences, professor

Slavcheva G.S. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: gslavcheva@yandex.ru

Artamonova O.V. – candidate of chemical sciences, associate professor

Voronezh State University of Architecture and Engineering

The organization address: 394006, Russia, Voronezh, 20-letia Oktiabria st., 84

To the conceptual models of fracture resistance management of nanomodified structures of conglomerate construction composites

Resume

Analyzes the conceptual model, reflect patterns of relationship between the structure with the mechanics of manifestation of structural properties of composites construction conglomerate. In studies of conditions for increasing the capacity of resistance of the structure destruction levels allocated its nanomodification: of crystal; of crystalline concretion; cementing substance level; macrostructure level composite. Composites fracture resistance, according to the basics of «systemic-structural» effects on the mechanics of manifestation of structural properties, based on three defining position: first position reflects the role and importance of physical and chemical bonds, providing the level of possible resistance to mechanical impact force structure; second position takes into account the conditions of formation of the stress state

of the material through the dependence of the measure of homogeneity (heterogeneity) arising in him of the stress field on the homogeneity of composition and structure of the composite; third position takes into account the existing mechanism of failure of the material in direct relationship development of plastic deformation, the formation and propagation of cracks in the material with its composition and structure. Defined approaches to justifying conditions modifying effect in nanostructure formation on the nano- and microlevel in order to control the fracture resistance of composites.

Keywords: conceptual models, system hardening, composite construction, nanomodification of structures.

Reference list

1. Chernyshov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Concepts and technology base nanomodification of structures of building composites. Part 2. To the problem of conceptual models of nanomodification of the structure // *Stroitel'nye materialy*, 2014, № 4. – P. 73-83.
2. Chernyshov E.M. Manage resistance conglomerate construction composites destruction (basic concepts and problems of the theory) // *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov*, 2009, № 3. – P. 148-159.
3. Chernyshov E.M. The development of the theory of systemic structural materials science and high-tech composite construction of a new generation // *Stroitel'nye materialy*, 2011, № 7. – P. 54-60.
4. Melikhov I.V. Physical chemical evolution of the solid substance. – M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2009. – 309 p.
5. Artamonova O.V., Chernyshov E.M. Concepts and technology base nanomodification of structures of building composites. Part 1. Fundamental general problems, the main directions of research and development // *Stroitel'nye materialy*, 2013, № 9. – P. 82-95.
6. Vauchsky M.N. Directed formation of ordered supramolecular crystal structure of hydrated mineral binders // *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov*, 2010, № 2(3). – P. 44-47.
7. Yudovich M.E., Ponomarev A.N., Gareev S.I. Surface-active properties of plasticizers nanomodified // *Stroitel'nye materialy*, 2008, № 3. – P. 2-3.
8. Korotkih D.N., Artamonova O.V., Chernyshev E.M. On the requirements for nanomodifying additives for high-strength cement concrete // *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyi Internet-zhurnal*, 2009, № 2. – P. 42-49.