

УДК 539.4.015.2

Л.И.Гречихин, Э.Д.Подлозный

Минский государственный высший авиационный колледж

ЧУО «БИП – институт правоведения»

## ЯВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОЛИТНЫХ УПРОЧНЯЮЩИХ СЛОЕВ В СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТАХ

*Установлена кинетика образования: а) отдельных молекулярных структур, формирующих каждый отдельный композит в конструкционном материале; б) высокомолекулярных структур, определяющих нанокластерные образования каждого из композитов. Произведен расчет адгезионных связей между разными композитами сложного конструкционного материала. Определен состав и установлена структура упрочненного монолитного слоя на поверхности конструкционного материала. Показано, как изменяется модуль Юнга при растяжении и сжатии вследствие наличия монолитного упрочненного слоя на поверхности строительного композита.*

В строительстве применяются самые разнообразные конструкционные материалы, которые представляют собой сложные композиты. Создаваемые ими конструкции эксплуатируются в сложных климатических, температурных и механических условиях. Поэтому к таким конструкционным материалам предъявляются исключительно жесткие требования к механическим и тепловым его свойствам. Улучшают механические свойства, такие как твердость, жесткость, выносливость, износостойкость, способность выдерживать большие механические статические и динамические нагрузки с учетом влияния температурных воздействий в различных направлениях. В настоящее время уже достигнуты положительные результаты, но многие аспекты этой проблемы остаются вне поля зрения. Особенно когда осуществляют активацию поверхностно-активного вещества на поверхности конструкционного материала. Остается до конца непонятным, почему происходит упрочнение поверхностных слоев, и какие процессы при этом возникают на атомно-молекулярном и особенно на наноразмерном уровне.

В этой связи возникает **цель**: разработать основы кинетики образования упрочненного слоя на поверхности конструкционного композиционного материала на атомно-молекулярном с переходом на нануровень и только затем на макроуровень его строения.

Настоящая цель ставит следующие задачи:

- разработать кинетику образования отдельных молекулярных структур, формирующих каждый отдельный композит в конструкционном материале;
- разработать кинетику образования высокомолекулярных структур, определяющих нанокластерные образования каждого из композитов;
- произвести расчет адгезионных связей между разными композитами сложного конструкционного материала:
- определить состав и структуру упрочненного слоя на поверхности конструкционного материала и на этой основе выяснить, как изменяется модуль Юнга при растяжении и сжатии при наличии упрочненного слоя на его поверхности;
- определить основные требования к технологии поверхностного упрочнения различного композиционного строительного материала.

Ниже рассмотрим эту проблему последовательно с конкретным обоснованием сформулированных задач.

Кинетика образования молекулярных структур в сложных композитах. В строительстве широко используются бетонные и железобетонные конструкции, а также разного рода горные породы. Связующим материалом является цемент. Химический состав цементов выражают в процентах, содержащихся в них оксидов, главными из которых являются:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [1]. Цементный раствор готовится путем смешения мелкого порошка преимущественно карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) с водой. Строение молекулы карбоната кальция определяется минимумом потенциальной энергии взаимодействия молекул  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ . Расстояние между

центрами молекул CaO и CO<sub>2</sub> составляет  $R \sim 4,72 \text{ \AA}$ , а их дипольные моменты равны соответственно  $p_{\nu,1} = 2,83 \cdot 10^{-29}$  и  $p_{\nu,2} = 1,5 \cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ . Энергия сцепления между этими молекулами при последовательном их расположении определяется ковалентной связью и диполь-дипольным взаимодействием, а именно [2]:

$$E_{\text{св.,рез.}} = E_{\text{ков.}} + \frac{2p_{\nu,1}p_{\nu,2}}{4\pi\epsilon_0 R^3} \approx 0,044 + 1,73 = 1,774, \text{ эВ.} \quad (1)$$

Результирующая молекула карбоната кальция имеет вытянутую структуру с результирующим электрическим моментом  $p_s = 4,33 \cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ . Молекулы с большим дипольным электрическим моментом образуют кристалл ионного типа. Энергия связи частиц в ионном кристалле определяется в основном диполь-дипольным взаимодействием по формуле [2]:

$$E_{\text{дин}} = \frac{8p_s^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left( -1 + \frac{0,5776}{2^{3/2}} - \frac{0,669}{3^{3/2}} \right). \quad (2)$$

Результаты вычислений по (2) дают значение 1,96 эВ. В ионном кристалле первая вторая и третья координационные сферы образуют кластер. Кластеры воспроизводят структуру простой кубической формы, присущей ионному кристаллу. Размер кластера карбоната кальция составляет  $\sim 29,4 \text{ \AA}$ . Бинарное взаимодействие между кластерами  $\sim 0,245 \text{ эВ}$ . При такой энергии связи жидкое состояние реализуется при температуре  $\sim 2842 \text{ К}$  и более. Минимальный размер помола твердого карбоната кальция не может составить менее размера кластера, т.е. частиц диаметром несколько нанометров.

Цементный раствор содержит частицы кремнезема (SiO<sub>2</sub>), глинозема (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и окиси железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Диаметр частиц может достигать более миллиметра. Кластеры карбоната кальция для таких крупных частиц выступают в роли поверхностно активных веществ (ПАВ) [3], т.е. происходит их эффективная адгезия, образуя по всей поверхности крупных частиц монокристаллическую пленку карбоната кальция. В сухом виде равномерно покрыть кластерами карбоната кальция крупные частицы песка, глинозема и окиси железа исключено. Поэтому используется вода в качестве среды, в которой резко ослабляется электростатическое взаимодействие заряженных частиц и электрических диполей, так как диэлектрическая проницаемость для воды  $\epsilon = 80$ . При нормальной температуре (298 К) связь между кластерами карбоната кальция в воде ослабляется в 80 раз и составляет  $\sim 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$ , что на целый порядок меньше теплового движения частиц в нормальных условиях. Поэтому в воде кластеры карбоната кальция не адсорбируются. Этот процесс полностью исключается вследствие резкого ослабления энергии диполь-дипольного взаимодействия частиц карбоната кальция с твердым телом крупных образований на их поверхности.

Со временем происходит испарение воды из цементного раствора, и он превращается в бетон. Возникает процесс «схватывания». Происходит обволакивание цементным раствором крупных частиц как вяжущего материала с последующим формированием кристаллической пленки в виде игольчатых образований [4].

Самые распространенные сложные горные породы (гранит, гнейсы) содержат кристаллы кварца, полевого шпата и слюды. В состав полевых шпатов кроме оксида кремния и алюминия входят еще и оксиды калия, натрия и кальция. Обычный полевой шпат содержит оксид калия ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) и известен под названием ортоклаз. Ортоклаз, разлагаясь под воздействием воды, превращается в алюмосиликат известный под названием каолин ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ ). Чистый каолин встречается сравнительно редко и содержится в связанном состоянии в горных породах и в различных глинах, составляя их основу.

Чтобы определить механические свойства различных строительных композитов, необходимо выяснить как формируются кластерные структуры и как они взаимодействуют друг с другом.

Бинарная связь атомов, определяющая энергию диссоциации, разрыва связи и ионизации для некоторых двухатомных и многоатомных молекул экспериментально измерены и сведены в виде таблиц в справочниках [5 - 7], а для многих молекулярных систем остаются неизвестными. Поэтому был применен квантово-механический метод расчета указанных величин, разработанный в работах [2,8,9] с некоторой доработкой. В частности расчет энергии ковалентной связи бинарного взаимодействия производился по упрощенной формуле вида

$$E_{\text{ков.}} = \sum_i \sum_j \left( \frac{H_{1,1} + H_{1,2}}{1+S} \right)_{i,j}, \quad (3)$$

где перекрестное суммирование выполнялось по первой, второй и третьей степени ионизации взаимодействующих частиц,  $H_{1,1}$ ,  $H_{1,2}$  и  $S$  – соответственно интегралы кулоновский, обменный и перекрытия квантово-механической теории возмущения. При этом волновые функции аппроксимировались  $S$ -состоянием с эффективными зарядом и главным квантовым числом.

Ионная связь определялась по формуле

$$E_{\text{ион.}} = -[P_1(1-S_1)P_2S_2 + P_1S_1P_2(1-S_2)] \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} + \frac{Z_{2,1}^* Z_{2,2}^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e}. \quad (4)$$

Здесь первый член определяет энергию связи, обусловленную взаимодействием валентных электронов образовавшейся нейтральной двухатомной молекулы, а второй член – определяет энергию расталкивания внутри ионного остова.  $P_1$  – вероятность пребывания валентного электрона вблизи первого атома,  $P_2$  – вероятность пребывания валентного электрона вблизи второго атома, а  $S_1$  и  $S_2$  – вероятности перехода соответственно от первого атома ко второму и от второго атома к первому, определяемые величиной интеграла перекрытия или туннельным эффектом.

Электрон-дипольная и диполь-дипольная связи определялись по методике, разработанной в [2,8], но с учетом того, что электрические диполи атомных систем использовались не нейтральных атомных систем, а ионного остова, и при этом рассматривалась не только одна пара ( $p-s$ ), ( $d-s$ ) или ( $f-s$ ) взаимодействий, а вся их совокупность, как это предложено в [9]. Расчетные значения дипольных электрических моментов для атомных систем, которые участвуют в формировании молекул, образующих рассматриваемый в настоящей работе бетон, приведены в табл. 1. Двухатомные молекулы обладают интересным свойством. Известно, что ковалентная связь возникает вследствие обмена валентными электронами. Если атомная система обладает встроенным дипольным электрическим моментом, то валентный электрон находится преимущественно вблизи отрицательного полюса. Так как ковалентная связь для двухатомных молекул является определяющей, то оба валентных электрона находятся примерно посередине между взаимодействующими атомами. Это приводит к тому, что дипольные моменты взаимодействующих атомов в двухатомной молекуле направлены противоположно относительно друг друга и ослабляют своим действием ковалентную и ионную связь. Для двухатомных молекул – это закон. При этом дипольные электрические моменты следует рассматривать те, которые присущи ионам, а не нейтральным атомам, как это полагали ранее, когда определяли потенциал взаимодействия между нейтральными атомами. При образовании молекул валентные электроны атомов обобщаются и формируют молекулярное электронное облако, а атомы образуют ионный остов. Когда атомы в двухатомной молекуле находятся на достаточно близком удалении, то интеграл перекрытия может оказаться больше единицы. Это значит, что валентные электроны, не задерживаясь, переходят

Таблица 1

Встроенные электрические моменты для атомов кремния, углерода, кальция, кислорода и их ионов

Элемент	Электрический момент, Кл·м*10 <sup>30</sup>					
Кремний	$s^1-p^1$ 8,07	$s^1-p^2$ -7,12	$s^2-p^1$ 5,42	$s^2-p^2$ -4,97	-	$p_{\text{эSi}} = 1,39$ $p_{\text{эSi}^+} = 12,1$
Углерод	$s^1-p^1$ 6,287	$s^1-p^2$ -4,766	$s^2-p^1$ 8,560	$s^2-p^2$ -6,290	-	$p_{\text{эC}} = 3,851$ $p_{\text{эC}^+} = 11,06$
Кальций	$p^1-s^1$ 7,70 $p^3-s^2$ -3,73 $p^6-s^1$ 1,75	$p^1-s^2$ -12,50 $p^4-s^1$ 2,72 $p^6-s^2$ -1,96	$p^2-s^1$ 4,91 $p^4-s^2$ -2,87	$p^2-s^2$ -4,69 $p^5-s^1$ 2,17	$p^3-s^1$ 3,68 $p^5-s^2$ -2,37	$p_{\text{эCa}} = 5,20$ $p_{\text{эCa}^+} = 28,13$
Кислород	$p^1-s^1$ 9,375 $p^3-s^2$ -7,715	$p^1-s^2$ -7,252 $p^4-s^1$ 8,491	$p^2-s^1$ 18,775 $p^4-s^2$ -7,495	$p^2-s^2$ -17,985 $p^5-s^1$ 1,004	$p^3-s^1$ 8,684 $p^5-s^2$ -0,557	$p_{\text{эO}} = 5,325$ $p_{\text{эO}^+} = 3,202$

от атома к атому, т.е. являются свободными и как-бы не участвуют в обменном взаимодействии. Реально это не так. Валентные электроны между атомами создают повышенную плотность вероятности их распределения между взаимодействующими атомами, и таким образом между ними возникает дополнительный потенциальный барьер, который препятствует переходу валентного электрона от одного атома к другому. В этом случае вероятность перехода от одного атома к другому определяется не величиной интеграла перекрытия, а туннельным эффектом, который зависит от направления перехода.

Учитывая все это, был произведен расчет энергий диссоциации и ионизации двухатомных молекул. В табл. 2

Таблица 2

## Энергия диссоциации и ионизации двухатомных молекул

Параметры	Молекулы			
	CaO	CO	SiO	MgO
$r_e, \text{Å}$	1,822	1,128	1,510	1,748
$E_{ков.}, \text{эВ}$	-4,65	-5,87	-4,96	-3,50
$E_{ион.}, \text{эВ}$	-1,06	0,38	-0,81	-1,42
$E_{e-d}, \text{эВ}$	0,49	-7,76	0,96	0,77
$E_{d-d}, \text{эВ}$	0,042	2,38	-4,30	0,24
$E_{рез.}/E_{экс.}$	5,22/4,3	10,86/11,09	8,02/8,20	4,15/4,16
$\Theta_{i,рез.}/\Theta_{i,экс.}$	7,32/6,5	14,010/14,024	12,01/10,51	7,74
$p_{э, Кл.м} \cdot 10^{30}$	25,375	8,301	9,345	2,275
$r_{эф.}$	2,293	1,156	1,725	1,835

приведены результаты расчета в сравнении с экспериментальными данными. Для молекул CO и SiO измерения выполнены тщательно и поэтому теоретический расчет совпал с экспериментальными данными достаточно удовлетворительно. Для молекулы CaO измерения были выполнены чисто оценочные. Поэтому в дальнейшем для этой молекулы использовались теоретически

рассчитанные величины, приведенные в табл. 2.

Дипольные электрические моменты для двухатомных молекул равны разности дипольных электрических моментов атомов ионного остова. Эти данные представлены в табл. 2. Эффективные радиусы этих молекул также представлены в табл. 2. Приведенные данные молекул CO и SiO являются исходными для расчета трехатомных молекул CO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>.

Расчет энергий разрыва связей и энергий ионизации в трехатомных молекулах CO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>.

При образовании двухатомных молекул обобщаются валентные электроны, которые формируют результирующее электронное облако типа S-состояния. Поэтому для анализа таких систем можно воспользоваться методом Слэтера. Полученные этим методом результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

## Исходные данные двухатомных молекул, участвующих в формировании трехатомных молекул

Молекула	Потенциал первой и второй кратности ионизации, эВ		Среднее удаление электрона от ядра первой и второй кратности ионизации, Å		Эффективный заряд ядра первой и второй кратности ионизации	
	$\Theta_1$	$\Theta_2$	$r_{p,1}$	$r_{p,2}$	$Z^*_1$	$Z^*_2$
CO	14,024	40,4	1,156	0,759	1,127	2,127
SiO	10,51	29,9	1,618	1,052	1,18	2,18
MgO	7,82	23,5	1,895	1,244	1,028	2,028

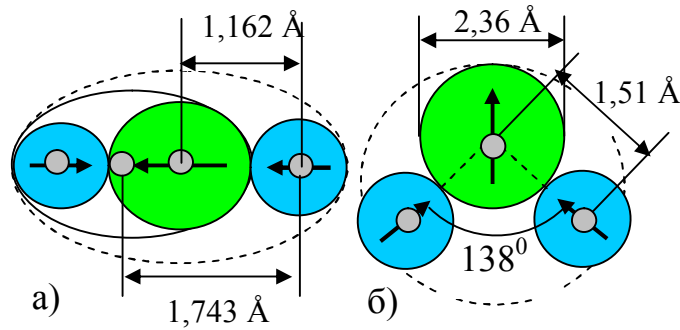


Рис. 1. Расположение дипольных электрических моментов в трехатомной молекуле: а) - для  $\text{CO}_2$  и б) – для  $\text{SiO}_2$

Трехатомная молекула образуется при бинарном взаимодействии двухатомной молекулы с соответствующим атомом. Атом относительно двухатомной молекулы займет такое положение, когда возникнет максимальная энергия связи. Если ковалентная связь будет достаточной, чтобы не происходило разрыва расположения диполей в двухатомной молекуле под влиянием третьей частицы, то тогда третья частица должна занять такое положение, когда возникающее диполь-дипольное взаимодействие заметно увеличивает энергию связи. Это произойдет при расположении диполей в трехатомной молекуле в одном из направлений, как это показано на рис. 1а применительно к молекуле  $\text{CO}_2$ . Такое расположение атомов в трехатомной молекуле  $\text{CO}_2$  определяется ее типом симметрии [5,6]. Так как у молекулы  $\text{SiO}$  ковалентная связь меньше, чем у молекулы  $\text{CO}$ , то трехатомная молекула  $\text{SiO}_2$  будет иметь структуру, отличную от молекулы  $\text{CO}_2$ , которая приведена на рис. 1б. Подробный анализ строения молекулы  $\text{SiO}_2$  проведен в [2]. Ковалентный радиус для кремния (1,18 Å), углерода (0,77 Å) и кальция (1,97 Å) взяты из справочника [7]. Используя исходные данные для атома кислорода (табл. 1) и для двухатомных молекул (табл. 3), был выполнен расчет ковалентной связи по (1) и ионной связи по (2).

Электрон-дипольное и диполь-дипольное взаимодействия определялись с учетом принципа суперпозиции электрических полей и с их расположением в трехатомной молекуле. Результаты сведены в табл. 4. Результирующее значение всех типов взаимодействий определяет энергию разрыва связи ( $E_{рез.}$ ).

Дипольный электрический момент молекулы  $\text{CO}_2$  равен дипольному электрическому моменту иона атома углерода  $2,27 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. Это обусловлено тем, что дипольные электрические моменты атомов кислорода

Энергия разрыва связи и ионизации; результирующий электрический эффективный радиус трехатомных молекул

Таблица 4  
момент и

Молекула	Параметры трехатомной молекулы						
	$E_{ков.}$ , эВ	$E_{ион.}$ , эВ	$E_{e-o}$ , эВ	$E_{o-o}$ , эВ	$\Theta_i$ , эВ	$E_{рез.}$ , эВ	$r_{эфф.}$ , Å
$\text{CO}_2$	-2,28	-0,12	-0,93	-2,11	12,7/13,9	5,45/5,45	1,16
$\text{SiO}_2$	-5,32	-0,28	-0,018	0,70	12,5/11,7	4,91	1,82

• Под чертой приведены экспериментальные данные  
расположены в молекуле взаимно противоположно и поэтому компенсируют друг друга. В молекуле  $\text{SiO}_2$  дипольные электрические моменты атомов кислорода расположены вдоль оси симметрии молекулы под углом  $69^\circ$  и усиливают дипольный электрический момент атома кремния. В результате дипольный электрический момент для молекулы  $\text{SiO}_2$  равен  $14,07 \cdot 10^{-30}$  Кл·м.

Зная как устроены двухатомные и трехатомные молекулы, и как они расположены друг относительно друга, можно произвести расчет энергий связи между этими молекулами. Применительно к бетону важно знать энергии разрыва связей в сложных молекулах карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), силицида кальция ( $\text{CaSiO}_3$ ). Молекулы карбоната кальция и силицида кальция являются в бетоне поверхностно активными веществами для поверхности кремнезема.

Энергия связи между взаимодействующими молекулами в карбонате кальция и силицида кальция. Расположение двухатомных и трехатомных молекул друг относительно друга должно быть таким, чтобы возникла максимальная энергия связи. Ковалентной и ионной связями в молекулярном взаимодействии можно пренебречь и полагать, что в этом случае энергия связи определяется в основном электрон-дипольным и диполь-дипольным взаимодействиями. Тогда максимальная энергия связи между молекулами CaO и CO<sub>2</sub>, а также между CaO и SiO<sub>2</sub>, реализуется при расположении молекул так, как это показано на рис. 2. При таком расположении

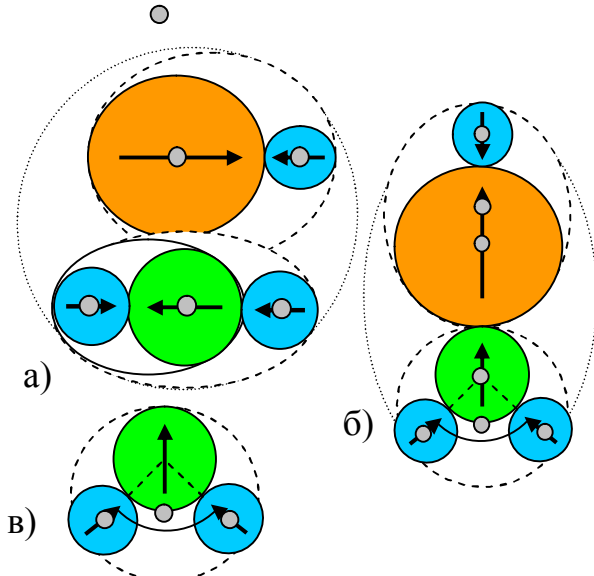


Рис. 2. Расположение двух- и трехатомных молекул друг относительно друга при их взаимодействии: а) - в молекуле карбоната кальция, б) силицида кальция и в) – оксида кремния

Образование кластеров. Все кристаллические тела состоят из кластеров [2,8]. Молекулы, которые обладают большим встроенным дипольным электрическим моментом, при образовании

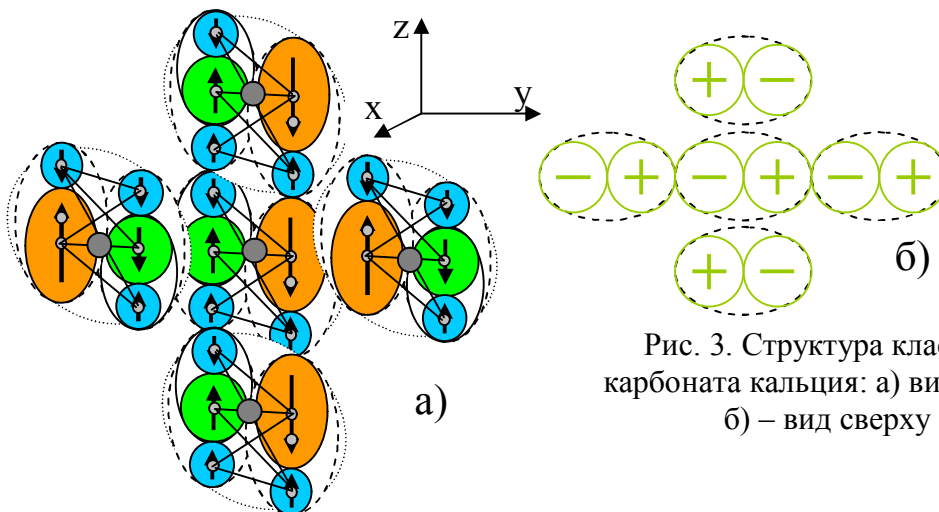


Рис. 3. Структура кластера карбоната кальция: а) вид сбоку; б) – вид сверху

молекулярного кластера обладают простой кубической структурой. В этом случае бинарная связь между молекулами внутри кластера определяется с учетом электрон-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия путем суммирования по всем дипольным электрическим моментам, которые имеются в каждой молекуле, т.е.

$$E_{св.,рез.} = \sum_i \sum_j \left[ \frac{2ep_{i(j)} \cos(\alpha_{i,(j)})}{4\pi\epsilon_0 r_{i,(j)}^2} + \frac{2p_i \cos(\alpha_i) p_j \cos(\alpha_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{i,j}^3} \right]. \quad (6)$$

Применительно к кластеру карбоната кальция, изображенного на рис. 3, в горизонтальной плоскости электрон-дипольное взаимодействие отсутствует. Поэтому в этой плоскости двойная сумма берется только по второму члену в (4). В вертикальном направлении следует учитывать и электрон-дипольное взаимодействие. Расположение молекул друг относительно друга реализуется такое, которое обладает максимальным значением диполь-дипольного взаимодействия.

Молекулы карбоната кальция в горизонтальной плоскости, как это изображено на рис. 3, обладают энергией связи 0,079. Это значит, что кластеры из молекул карбоната кальция, как связующая прослойка между частицами оксида кремния в бетоне, начнут распадаться при температуре 918 К. Вот почему при замешивании бетона необходимо вводить в весовом составе к песку сравнительно небольшой процент карбоната кальция. При этом добиваются, чтобы между частицами песка присутствовал только один монослой из молекул карбоната кальция. В этом случае бинарная энергия связи, т.е. адгезия карбоната кальция на поверхности песка увеличится, и частицы песка будут прочно связаны между собой внутри бетона. При хаотическом расположении кластеров кварцевого песка на его поверхности эта энергия существенно уменьшается. Причина этого явления рассмотрена в работе [3].

Кварцевый песок, применяемый при производстве бетона, формируется кластерами оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ). В соответствии с минимумом энергии бинарного взаимодействия общий вид кластера оксида кремния показан на рис. 4. В горизонтальном направлении энергия бинарного взаимодействия между молекулами оксида кремния 0,181эВ, а в вертикальном направлении – 0,348 эВ и определяется преимущественно диполь-дипольным взаимодействием [2].

Следовательно, по мере разогрева поверхности бетона при температуре ~ 2000 К распадаются молекулы карбоната кальция и практически одновременно распадаются кластеры оксида кремния. В зоне расплава будут присутствовать отдельные молекулы оксида кальция, оксида кремния и оксида углерода в виде углекислого газа. Очевидно, что в такой ванне расплава будет интенсивно происходить образование силицида кальция.

Межкластерное взаимодействие. В каждом кластере результирующий дипольный электрический момент равен геометрической сумме электрических диполей всех атомов, формирующих электронный остов кластера. При этом результирующий электрический момент кластера находится в центре кластера. Для молекулярного кластера карбоната кальция результирующий электрический момент равен  $13,28 \cdot 10^{-30}$  Кл·м, а эффективный радиус 14,94 Å. В соответствии с этими данными межкластерное взаимодействие для карбоната кальция составляет вдоль горизонтального направления 0,003 эВ, а вдоль вертикального направления 0,0047 эВ. По существу

кластеры карбоната кальция между собой не взаимодействуют и поэтому эти кластеры не создают кристаллическую структуру и пребывают в аморфном состоянии в виде жидкости.

Кластеры силицида кальция обладают результирующим электрическим моментом  $39,45 \cdot 10^{-30}$  Кл·м и эффективным радиусом  $5,92 \cdot 10^{-10}$  м в горизонтальном направлении и  $11,27 \cdot 10^{-10}$  м – в вертикальном направлении. В результате вдоль вертикального направления кластеры силицида кальция взаимодействуют с энергией 0,015 эВ, а вдоль горизонтального направления – 0,053 эВ. Это также достаточно малая энергия связи и поэтому кристаллическая решеточная структура при нормальных условиях практически не должна возникать.

Кластеры оксида кремния обладают дипольным электрическим моментом  $14,074 \cdot 10^{-30}$  Кл·м и эффективным радиусом в горизонтальном и в вертикальном направлении 3,54 Å. Энергия бинарной связи вдоль вертикального направления 0,063 эВ, а вдоль горизонтального направления – 0,031 эВ. Получается, что кластеры оксида кремния в нормальных условиях формируют кристаллическую структуру, которая при температуре ~ 740 К переходит в аморфное состояние и пребывает в виде стекловидной массы.

Взаимодействие кластеров карбоната кальция и силицида кальция на поверхности кремнезема происходит с кластерами оксида кремния. Максимальная энергия связи возникнет в случае расположения кластеров вдоль поверхности частиц кварцевого песка. В этом случае энергия взаимодействия кластеров карбоната кальция с кластерами оксида кремния составит

$7,75 \cdot 10^{-4}$  эВ, а для кластеров силицида кальция – 0,0096 эВ. Получается, что при наличии в зоне расплава большого количества связующего материала карбоната кальция или силицида кальция приведет к образованию кластерных структур и тогда бетон просто рассыпится. Чтобы была обеспечена прочная связь связующего материала необходимо обеспечить один монослой на поверхности песка молекул карбоната кальция или молекул силицида кальция. В этом случае энергия связи отдельных молекул карбоната кальция или силицида кальция при взаимодействии с кластерами оксида кремния на поверхности песка составит соответственно 0,063 и 0,186 эВ. При этом бинарная связь между частицами песка будет определяться взаимодействием между отдельными молекулами карбоната кальция или силицида кальция, а это уже энергии 0,079 и 0,181 эВ соответственно.

Образование упрочненного слоя на поверхности бетона при плазменном оплавлении. В соответствии с энергией связи молекул CaO и CO<sub>2</sub> внутри карбоната кальция получается, что при температуре ~ 2000 К молекулы карбоната кальция полностью будут разрушены. При температуре 2100 К будут разрушены кластеры кремнезема. Энергия связи молекул CaO и SiO<sub>2</sub> в силициде кальция заметно превышает тепловую энергию в ванне расплава. Поэтому на разогретой поверхности бетона при температуре 2000 К интенсивно начнут образовываться молекулы силицида кальция. С уменьшением температуры поверхности бетона эти молекулы в соответствии с минимумом энергии связи займут положение, которое показано на рис. 5.

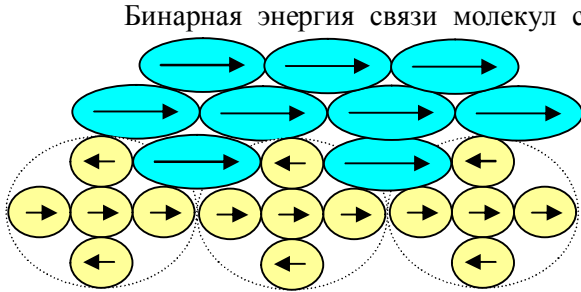


Рис. 5.- Примерное расположение молекул силицида кальция на поверхности кремнезема

Бинарная энергия связи молекул силицида кальция с кластерами кремнезема составит 0,157 эВ. На поверхности кремнезема молекулы силицида кальция создадут плотно упакованный слой из нескольких молекул. Когда плотно упакованный слой из молекул силицида кальция составит более трех мономолекулярных толщин, то начнут образовываться кластеры силицида кальция и произойдет отслоение от основы всего слоя. При толщине покрытия молекулами силицида кальция около трех мономолекулярных слоев, реализуется максимальная энергия адгезии молекул силицида кальция на поверхности кремнезема. Внутри слоя вдоль поверхности энергия бинарной связи составит

0,396 эВ, а перпендикулярно поверхности 0,550 эВ. Модуль сжатия Юнга внутри слоя из силицида кальция определяется по формуле [2]:

$$E = \frac{U(r) - U(r_0)}{Sde^2}, \tag{7}$$

где  $U(r)$  и  $U(r_0)$  – энергии бинарного взаимодействия, определяемые потенциалом Леннарда-Джонса,  $S$  - площадь, занимаемая молекулой силицида кальция,  $d$  – расстояние между центрами взаимодействующих молекул и  $e$  – относительная деформация. Результаты расчета модулей сжатия Юнга вдоль поверхности ( $E_{\parallel}$ ) и нормально к поверхности ( $E_{\perp}$ ) в зависимости от величины деформации приведены в табл. 5. Образовавшийся поверхностный слой обладает модулем сжатия Юнга почти на два порядка больше внутри бетона ( $6,5 \cdot 10^8$  Па) и практически совпадает с высокопрочным бетоном без фибры

Таблица 5

Модуль сжатия Юнга в зависимости от величины деформации

Модуль Юнга	Относительная деформация			
	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,01
$E_{\parallel}$ , Па	$7,46 \cdot 10^{10}$	$7,49 \cdot 10^{10}$	$7,70 \cdot 10^{10}$	$7,98 \cdot 10^{10}$
$E_{\perp}$ , Па	$2,08 \cdot 10^{10}$	$2,09 \cdot 10^{10}$	$2,14 \cdot 10^{10}$	$2,22 \cdot 10^{10}$

( $4,03 \cdot 10^{10}$  Па) и с фиброй ( $4,16 \cdot 10^{10}$  Па) [10].

Заключение.

В процессе нанесения покрытия из многоатомных молекул, обладающих сравнительно большим встроенным дипольным электрическим моментом, на кластерные структуры строительных композитов происходит вначале заполнение открытых межкластерных пустот, а затем формируются мономолекулярные слои, которые связаны между собой диполь-дипольным взаимодействием вдоль поверхности и нормально к поверхности.



1. Глинка Л. М. Общая химия: Учебное пособие для вузов. – 23-е изд., испр. /Под ред. В. А.Рабиновича. – Л.: Химия, 1983. – 704 с.
2. Гречихин Л. И. Наночастицы и нанотехнологии. Мн.: ООО «Право и экономика», 2008 – 406 с.
3. Кучма М. И. Поверхностно-активные вещества в дорожном строительстве. – М.: Транспорт, 1980. – 191 с.
4. Гречихин Л. И., Иващенко С. А. Энергия взаимодействия частиц при формировании вакуумно-плазменных покрытий //Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серія фізіка-тэхнічных навук, 2002, № 4, С. 11 - 17.
5. Справочник химика в 6 томах. Т. 1. Общие сведения: Строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника. М. – Л.: Химия, 1971. – 1072 с.
6. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М., Атомиздат, 1980. – 240 с.
7. Бабичев А. П. и др. Физические величины: Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. - М., Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
8. Гречихин Л. И. Физика наночастиц и нанотехнологий. Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства. Мн.: УП «Технопринт», 2004. – 399 с
9. Гречихин Л. И., Шмермбекк Ю. Наноуровень обоснования ОКГ конденсированных сред; МГВАК. – Мн.: Право и экономика, 2010. – 75 с.
10. Пушенко А. С. Высокопрочный бетон в условиях воздействия высоких температур при пожаре/ Автореферат дис.: канд. тех. наук (05 23 05), Ростов на Дону – 2008, - 23 с.