

**ВОПРОСЫ ВНЕДРЕНИЯ НОРМ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И
СТАНДАРТОВ ЕВРОПЕЙСКОГО СОЮЗА
В ОБЛАСТИ СТРОИТЕЛЬСТВА**

(г. Минск, БНТУ — 22–23.05.2013)

УДК 621.787

**О РОЛИ НАКЛЕПА В ПРОИЗВОДСТВЕ БЕТОНА И
ЖЕЛЕЗОБЕТОНА**

ЮХНЕВСКИЙ П.И., ШИРОКИЙ Г.Т.

Белорусский национальный технический университет,
Минск, Беларусь

Идеальных кристаллов, в которых все атомы находились бы в положениях с минимальной энергией практически не существует. Отклонения от идеальной решетки могут быть временными и постоянными. Временные возникают при воздействии на кристалл механических, тепловых и электромагнитных колебаний, при прохождении через кристалл потока быстрых частиц и т.д. К постоянным несовершенствам относятся [1]:

-*точечные дефекты* (межузельные атомы, вакансии, примеси). Точечные дефекты малы во всех трех измерениях, их размеры по всем направлениям не больше нескольких атомных диаметров;

-*линейные дефекты* (дислокации, цепочки вакансий и межузельных атомов). Линейные дефекты имеют атомные размеры в двух измерениях, а в третьем они значительно больше размера, который может быть соизмерим с длиной кристалла;

-*плоские или поверхностные дефекты* (границы зерен, границы самого кристалла). Поверхностные дефекты малы только в одном измерении;

-объемные дефекты или макроскопические нарушения (закрытые и открытые поры, трещины, включения постороннего вещества). Объемные дефекты имеют относительно большие размеры, несоизмеримые с атомным диаметром, во всех трех измерениях.

В настоящее время особое внимание исследователей занимают такие дефекты в кристаллах, которые носят название *дислокаций* (зацеплений, смещений). Представления о дислокациях оказались очень плодотворными при объяснении причин пластических деформаций, ползучести, наклепа, упрочнения, роста кристаллов и некоторых других явлений в металлах. Теория дислокаций сейчас интенсивно развивается и начинает успешно применяться при объяснении ряда процессов, протекающих в строительных материалах.

Дислокации могут быть двух основных типов: краевые (линейные) и винтовые. И те и другие возникают в том случае, если, например, вакансии объединяются или блоки кристаллов срстаются друг с другом при некотором отклонении от совершенного порядка, т.е. под некоторым углом дезориентации.

Винтовая дислокация представлена на Рисунок 1. В этом случае происходит смещение на один период решетки правой части кристалла, частично надрезанной по плоскости *ABCD* относительно левой. Это приводит к изгибу горизонтальных атомных плоскостей таким образом, как это показано на схеме, где линия дислокации параллельна плоскости сдвига.

Таким образом, после сдвига по плоскости *ABCD* вдали от линии *BC* решетка остается совершенной, а вблизи от линии *BC* вдоль нее тянется область несовершенства. В одном измерении – вдоль линии *BC* область несовершенства имеет макроскопический размер, а в других она очень мала (ее размеры по нормали к линии *BC* составляют несколько периодов решетки). Несовершенная область вокруг линии *BC* называется *винтовой дислокацией*.

Следует учитывать, что дислокации, обладая повышенной подвижностью, сами способны стать источником новых дислокаций. Перемещаются дислокации двумя путями – скольжением или диффузией.

Теория дислокаций позволяет объяснить, почему прочность кристаллов и поликристаллического сростка до 1000 раз меньше теоретической. Именно дислокации, расположенные по границам блоков, и служат теми дефектами, удаление которых повышает прочность

материала. В тонких монокристаллических нитях эта прочность приближается к теоретической.

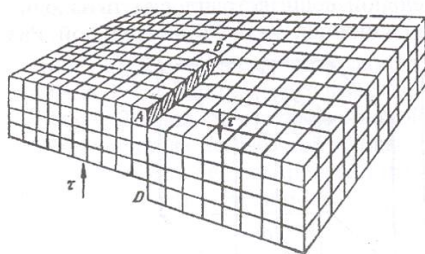


Рисунок 1.

Перемещением дислокаций удается объяснить те сравнительно невысокие усилия, которые вызывают сдвиг кристаллов в процессах пластической деформации. Например, величина наклепа, способствующая упрочнению стали, объясняется явлением дислокаций, которые могут перемещаться в кристалле. При взаимной встрече линейных дислокаций число их может возрасти и, переплетаясь, они образуют как бы спутанные нити. В этом случае сталь упрочняется и, если деформация будет продолжаться, она будет хрупкой.

Металлы не являются однородными и состоят из мозаики однородных блоков (субзерен). Блоки мозаичной структуры представляют собой бездефектные (за исключением точечных дефектов) участки кристалла. Расстояние движения дислокаций в поликристаллическом теле ограничено размерами блоков мозаичной структуры. Блоки мозаичной структуры - области с правильным строением, повернутые одна относительно другой (разориентированные) на очень малые углы. Углы разориентировки и размеры блоков определяют прочность мозаичных материалов и связаны с плотностью дислокаций. С увеличением угла разориентации субзерен и уменьшением их величины плотность дислокаций в металле повышается, соответствующим образом изменяются и свойства (рис.2) [2].



Рисунок 2. Изменение прочности металлов с ростом числа дислокаций

Чем больше деформация (искажение) решетки и чем мельче блоки мозаичной структуры зерен, тем большее происходит изменение механических свойств. Наклеп ведет к образованию большого количества поверхностей сдвига, к дроблению блоков мозаичной структуры, что повышает плотность дислокаций. Все вместе и вызывает упрочнение металла при наклепе. В производстве железобетона явление наклепа используется для упрочнения проволочной арматуры вытяжкой.

Для понимания упрочняющего действия добавок пластификаторов на структуру цементного камня в бетоне, кроме изучения механизма пластификации, важным является изучение механизма кристаллообразования и изменение фазового состава. В связи с этим становится актуальным вопрос о влиянии добавок на дисперсно-кристаллитную структуру цементного камня, о размерах частиц.

Реальный кристалл, как известно [1], состоит из скопления большого числа мелких кристаллов неправильной формы, которые называются зернами или кристаллитами. В свою очередь зерно не является монокристаллом, построенным из строго параллельных атомных слоев. В действительности оно состоит как бы из мозаики отдельных блоков, кристаллографические плоскости в которых повернуты друг относительно друга на небольшой угол – порядка нескольких минут. Такое строение зерна носит название мозаичной структуры, а составляющие ее блоки называют блоками мозаики.

Размер малых частиц можно определять с помощью электронной микроскопии, седиментации, фотонной корреляционной спектро-

скопии, газовой адсорбции, магнитных измерений и другими методами [1]. Одним из наиболее доступных и распространенных способов нахождения размеров кристаллитов и микронапряжений в поликристаллических пленках является анализ уширения рентгеновских дифракционных пиков. Размер кристаллитов D может быть определен с использованием простой формулы Шеррера [3]:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения; θ угол дифракции, β – полная ширина дифракционного отражения на полувысоте интенсивности пика с учетом поправки на инструментальную составляющую β_0 .

Метод измерения размеров кристаллитов по формуле Шеррера может быть использован только в случае, когда диаметр отдельных свободных от напряжений кристаллитов в поликристаллической пленке менее 10^{-4} см. Когда же к уширению линий приводят не только размерные эффекты, но и наличие напряжений, необходимо использовать более строгий метод для нахождения и разделения вкладов в уширение линий от различных источников.

Наиболее общий метод анализа использует факт, что уширение от двух различных источников имеет различную угловую зависимость. Например, профиль уширения линий от размеров кристаллитов имеет зависимость $1/\cos \theta$, в то время как профиль, обусловленный микродеформацией, описывается функцией $4\varepsilon \tan \theta$ [3-4]. Инструментальная погрешность β_0 , которая определяется характеристиками экспериментальной установки, такими как размер щели, расходимость первичного пучка, проникновения рентгеновских лучей вглубь образца, дуплетность K_α – излучения и т.д. предполагается не зависящей от угла отражения.

Таким образом, полное уширение β_t можно определить [5], как

$$\beta_t^2 = \left\{ \frac{0,9\lambda}{D \cos \theta} \right\}^2 + \{4\varepsilon \tan \theta\}^2 + \beta_0^2, \quad (2)$$

где ε – микронапряжение, β_0 – инструментальное уширение.

Экспериментально наблюдаемые уширения нескольких дифракционных пиков можно использовать для вычисления как среднего размера частиц D , так и микронапряжений одновременно [6]. Для нахождения этих параметров необходимо построить зависимость

ширины дифракционных пиков от угла Брэгга, и методом наименьших квадратов найти значения параметров D , ϵ и β_0 .

Рентгенодифракционные исследования гидратированного C_3S выполнены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-7 (НПП «Буревестник, г. Санкт-Петербург) в излучении CuK_α (длина волны 0.154 нм) при условиях фокусировки по Брэггу-Брентано $0 - 2\theta$ (2 θ -брэгговский угол)². Значения тока и напряжения на рентгеновской трубке составляли 20 мА и 40 кВ соответственно. Для обработки экспериментальных результатов использовался программный пакет поддержки эксперимента PDWin (ТОО «Эталон ПТЦ»). Идентификация кристаллических фаз проводилась по картотеке JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Трехкальциевый силикат затворяли водой при $V/C=1,0$ и водой с добавкой суперпластификатора СП-1 в количестве 1 % от массы трехкальциевого силиката. Образцы твердели 28 суток в нормально-влажностных условиях, затем высушивали на воздухе при температуре 20-25 °С, размалывали в агатовой ступке и пробу просеивали через сито с сеткой №008.

Рентгенограммы приведены на Рисунок 3., а дифрактометрические характеристики проб гидросиликата кальция - в таблице 1.

Таблица 1. Дифрактометрические характеристики гидратированного C_3S

Количество добавки	Экспериментальные данные				
	Интенсивность максимума пика Альфа 1, I_{max}	Положение максимума пика Альфа 1, $2\theta_{max}$	Межплоскостное расстояние, d , нм	Полуширина, w	Размер кристаллитов, нм
-	22,9	26,17	0,340	0,449	20,16
-	43,8	29,33	0,304	0,274	33,21
-	18,8	31,99	0,279	0,140	-
-	15,0	50,04	0,182	0,140	-
1% C-3	18,8	26,07	0,341	0,580	15,63
То же	48,9	29,35	0,304	0,515	17,67
То же	38,1	32,00	0,279	0,140	-
То же	11,9	50,08	0,182	0,140	-

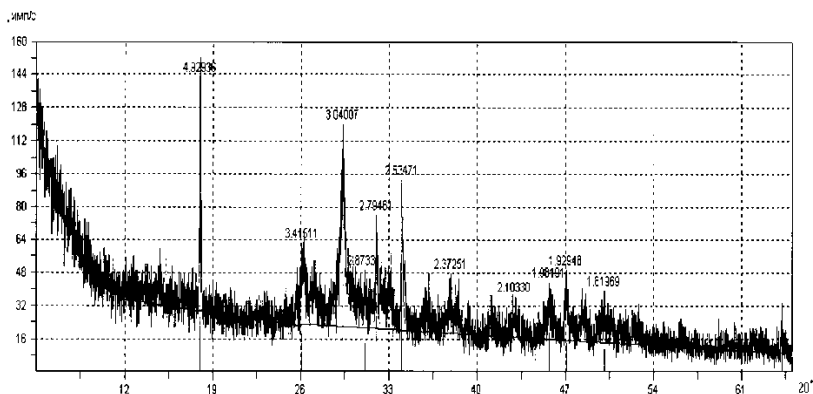
² Дифрактограммы выполнены в НИЛ физической химии силикатов научно-исследовательского и проектно-производственного республиканского унитарного предприятия «Институт НИИСМ»

Как известно [7], в процессе гидратации C_3S образуются гидросиликаты группы С-S-H (I) типа 1,4 нм тоберморита и С-S-H (II) типа женнита. Для С-S-H (I) характерными являются пики с $d=0,304$ нм; 0,28 нм; 0,182 нм, а для С-S-H (II) – $d=0,340$ нм; 0,283 нм; 0,183 нм и др. Расчет размеров кристаллитов производили по формуле

$$D = \frac{\lambda \cdot 180}{\pi \cdot \beta \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

где: β – полуширина пика на рентгенограмме, в рад.

а)



б)

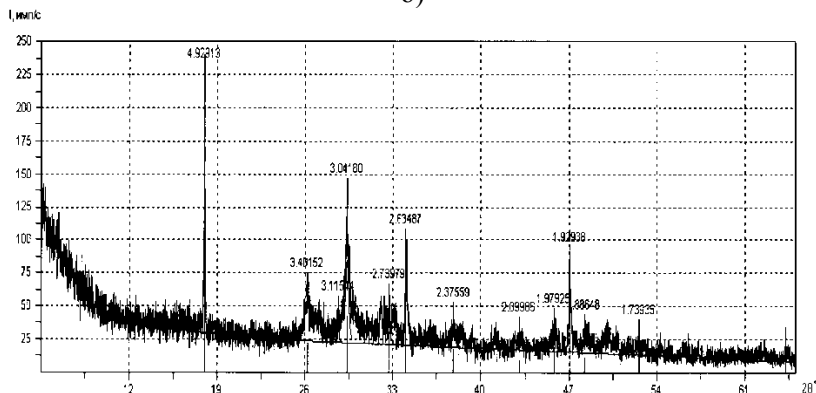


Рисунок 3. Дифрактограммы гидратированного C_3S :

а – без добавки; б – с добавкой 1 % С-3

Как видно из рентгенограммы (Рисунок 3.), в образце с добавкой возрастает количество СSH (I) – линии с $d=0,304$ и 0,28 и

уменьшается содержание CSH (II) линия с $d=0,340$. С введением добавки С-3 в количестве 1 % от массы C_3S происходит уменьшение блоков мозаики с 20-33 до 15-17 нм, что приводит к значительному повышению прочности твердеющей структуры. Чем меньше блоки мозаики, тем выше их химическая активность, и тем более когерентно они связаны с другими фазами структуры, и тем выше прочность. Когда блоки мозаики сильно разориентированы, то при приложении внешней нагрузки происходит интерференция сдвиговых перемещений дислокаций и их затухание. Такая интерференция упрочняет структуру.

Введение в цементные материалы атомных примесей в виде химических добавок способствует образованию дефектов в кристаллических решетках гидросиликатов кальция, легированию структуры, что приводит к увеличению числа дислокаций и повышению прочности композита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы/ А.И.Гусев, А.А.Рампель.– М.: Физматлит, 2000, – 224с.
2. Губкин, С.И. Пластическая деформация металлов. Т.2. Физико-химическая теория пластичности/ С.И.Губкин. –М.: Металлургиздат, 1961. –416с
3. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ/ С.С.Горелик, Ю.А.Скаков, Л.Н.Расторгуев. –М.: МИСиС, 1994.–328 с
4. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства/ А.И.Гусев. Екатеринбург: УроРАН, 1998, – 199с.
5. Particle Size and Strain Analysis by X-Ray Duffraction, H&M Analytical Services, Inc.2002. http://www.h-and_in_analytical.Com/pdfs/size_strain.pdf
6. Коршунов, А.Б. Аналитический метод определения параметров тонкой кристаллической структуры по уширению рентгеновских линий/А.Б.Коршунов// Заводская лаборатория. –2004. –№2. –с. 27-32.
7. Тейлор, Х. Химия цемента. Пер. с англ. Байковой а.и. и Т.В.Кузнецовой./Х.Тейлор.–М.:Мир.1996.–560 с.