

УДК 539.376

М. Лордкипанидзе, Г. Парцхаладзе

## ОБРАТИМАЯ ПОЛЗУЧЕСТЬ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОДЕ

Государственный университет им. Ш. Руставели, Грузия

*Аналізуються експериментальні дані оборотної повзучості бетону та скла у сухому та водонасиченому стані, оброблені спеціальною комп'ютерною програмою.*

**Ключові слова:** бетон, скло, оборотна повзучість, сухий та водонасичений стан

M. Lortkipanidze, G. Partschaladze

## REVERSIBLE CREEP OF SILICATE MATERIALS IN WATER

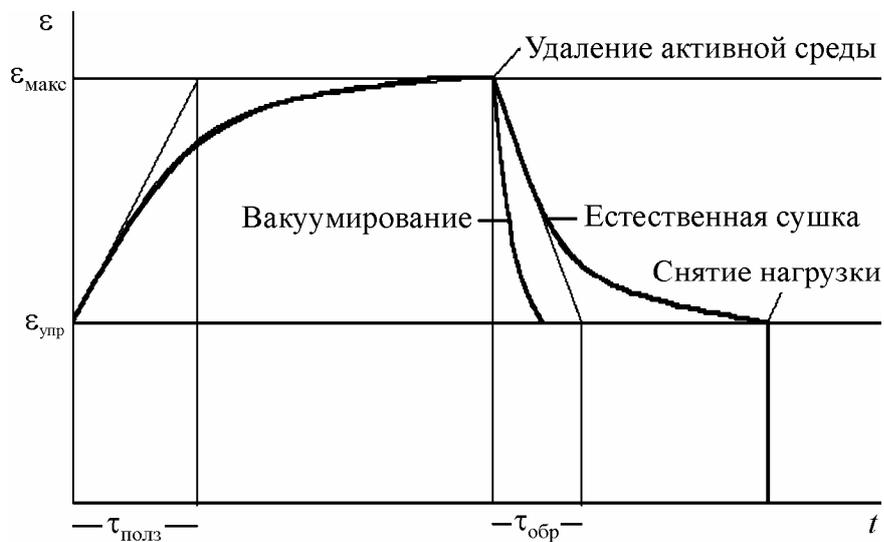
*A new phenomenon has been discovered and further investigated in a number of solid bodies of dissimilar nature, in particular, in silicate materials. It involves a gradual development of additional deformation, dying out with time, in a solid body specimen subjected to constant load, with a suitable surface-active agent applied on the surface area (water on mineral substances). The removal of the surface-active agent leads to a gradual reappearance of the deformation, with the specimen regaining its original state of elastic stress.*

**Keywords:** concrete, glass, return creep, dry and water-saturated state

Многолетние исследования природы затухающей ползучести бетона [1–4] и других твердых тел и материалов [5,6] позволили выявить фундаментальный характер этого явления, который заключается: 1) в возникновении и развитии его только в условиях контакта твердого тела с поверхностно-активной средой (жидкой или газообразной, обеспечивающей снижение свободной поверхностной энергии твердого тела в результате адсорбции, хемосорбции или смачивания); 2) в обратимости этого процесса, заключающейся в постепенном исчезновении деформации ползучести под нагрузкой по мере удаления поверхностно-активной среды. Было выдвинуто предположение, что обнаруженное явление затухающей обратимой ползучести представляет собой новую форму проявления эффекта Ребиндера, подробно изученного на твердых телах разной природы и структуры [7–9]. Характерный вид кривой развития и последующего исчезновения деформации при удалении поверхностно-активной среды («обратимой ползучести») представлен на рис. 1, где  $\epsilon_{упр}$  – упругая деформация, в отсутствие поверхностно-активной среды не изменяющаяся во времени;  $\epsilon_{макс}$  – максимальная де-

формация ползучести в поверхностно-активной среде;  $\tau_{\text{полз}}$  – период релаксации ползучести в поверхностно-активной среде;  $\tau_{\text{обр}}$  – период релаксации возврата деформации при удалении поверхностно-активной среды.

Экспериментальные данные по ползучести бетона обычно описывают с помощью реологических моделей, главным элементом которых служит модель Кельвина [10–12]. Полученные нами экспериментальные результаты по обратимой ползучести различных твердых тел в поверхностно-активных средах также довольно хорошо аппроксимируются уравнением, описывающим модель Кельвина, состоящую из соединенных параллельно вязкого и упругого элементов.



**Рис. 1.** Вид кривой развития и последующего исчезновения деформации при удалении поверхностно-активной среды

Вместе с тем часто считают, что лучшая аппроксимация экспериментальных данных получается при использовании растянутой экспоненциальной формулы

$$\epsilon = \epsilon_{\text{акс}}(1 - e^{-(t/\tau)^\beta}), \quad (1)$$

которая впервые была предложена еще Кольраушем в 1864 г. для описания ползучести материалов. Здесь показатели  $\tau$  и  $\beta$  зависят от материала и могут быть функциями температуры. Такой растянутый экспоненциальный закон в статистической теории разрушения нагруженных материалов называется также распределением Вейбулла.

Если явно разделить различные процессы, вносящие свой вклад в развитие деформации, то для аппроксимации можно попытаться использовать формулу, включающую несколько членов, каждый из которых отвечает определенному периоду релаксации:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{макс}}[1 - P_1 \exp(-t/\tau_1) - (1 - P_1) \exp(-t/\tau_2)], \quad (2)$$

где  $P_1$  – доля продолжительности процесса, контролируемого первым периодом релаксации. Для определения параметров  $\varepsilon_{\max}$ ,  $P_1$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , применена программа нелинейной регрессии Table Curve компьютерной программы Scientific Work Place.

Использование подобной аппроксимации позволяет получать значение  $\varepsilon_{\max}$  путем экстраполяции в том случае, если опыт не был доведен до конца.

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований бетона и стекла.

**1. Бетон.** Исследовали образцы размерами  $50 \times 50 \times 250$  мм, изготовленные из тяжелого бетона, включающего гранитный щебень фракции 5–15 мм и речной промытый песок. В качестве вяжущего использовали портландцемент М400 Руставского цементного завода. Состав бетона,  $\text{кг/м}^3$ : цемент – 320, щебень – 1300, песок – 700, вода – 160 л, водоцементное отношение В/Ц = 0,5. Время созревания 2 мес. Предел прочности сухого бетона (высушенного при  $104^\circ\text{C}$  до приобретения постоянного веса) при растяжении  $\sigma_B = 1,5$  МПа, водонасыщенного (находящегося в воде в течение 14 сут до приобретения постоянного веса) –  $\sigma_B = 1,2$  МПа. Образцы испытывали на ползучесть при нагрузке  $0,65\sigma_B$ . Деформацию измеряли на базе 150 мм индикаторами часового типа с точностью 0,2 мкм.

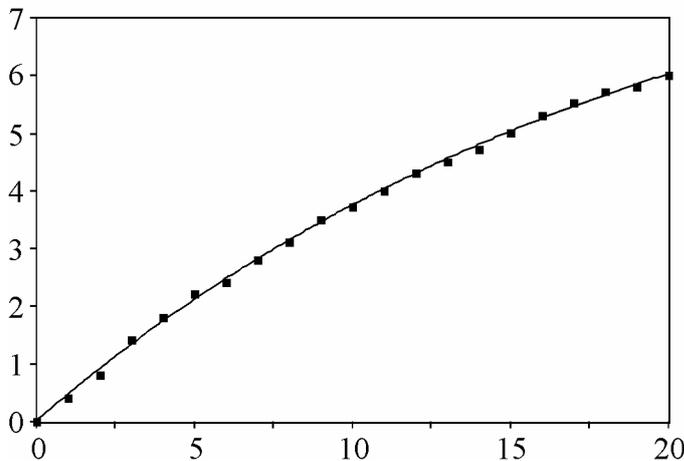
Результаты испытаний ползучести при растяжении водонасыщенных образцов бетона, обработанные с помощью компьютерной программы, представлены на рис. 2. Здесь и далее на рисунках  $r$  – коэффициент корреляции;  $y$  – функция, аппроксимирующая экспериментальные результаты:

$$y = a[1 - b\exp(-x/c) - (1 - b)\exp(-x/d)]; \quad (3)$$

$a = \varepsilon_{\max}$ ;  $b = P_1$  – доля первого процесса;  $c = \tau_1$ ;  $d = \tau_2$ .

*Бетон водонасыщенный. Растяжение.* Нагрузка 2440 Н ( $0,65 P_{\text{разр}}$ ); удлинение  $\Delta l = 9,6$  мкм;  $\tau = 20,1$  сут;  $r = 0,9981$ .

Rank 1 Eqn 8001 [UDF 1]  $y = (a,b)$   
 $r^2 = 0.99901916$  DF Adj  $r^2 = 0.99891018$   
 FitStdErr = 0.059778767 Fstat = 19352.159  
 $a = 9.5535935$   $b = 20.13732$



**Рис. 2.** Кривая ползучести водонасыщенного бетона при растяжении: точки – экспериментальные данные; кривая – расчет по уравнению (3)

*Бетон в нормальных тепловлажностных условиях* (при температуре 22°C и относительной влажности 90%). *Растяжение*. Нагрузка 1500 Н = 0.5 P<sub>разр</sub>; 1)  $\Delta l = 9.2$  мкм,  $\tau = 3.5$  сут,  $r = 0.9999$ ; 2)  $\Delta l = 11.1$  мкм,  $\tau = 3.53$  сут,  $r = 0.986$ .

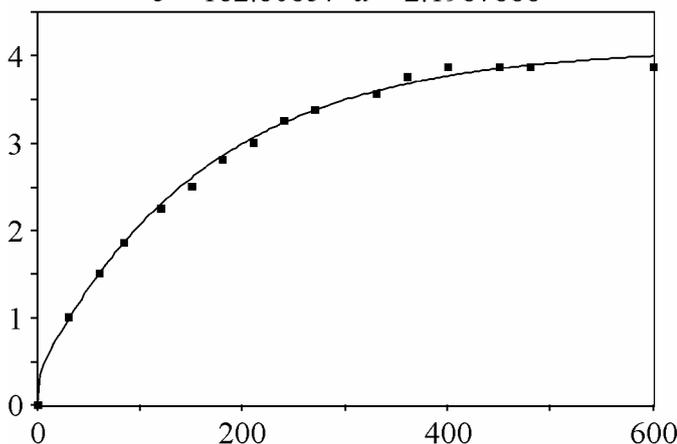
*Бетон водонасыщенный. Сжатие*. Образцы 40 × 40 × 160 мм<sup>3</sup>. Нагрузка 4000 Н = 0.5 P<sub>разр</sub>;  $\Delta l = 230$  мкм;  $\tau = 100$  сут;  $r = 0.999$ .

Из полученных данных следует, что у водонасыщенного бетона ползучесть описывается одним периодом релаксации.

**2. Стекло** исследовали в виде образцов размерами 1 × 6 × 80 мм<sup>3</sup>, вырезанных из листа. Предел прочности сухого образца на растяжение составил  $\sigma_B = 47,5$  МПа. Образцы испытывали при нагрузке  $0,5\sigma_B$ . Результаты испытаний увлажненных образцов представлены на рис. 3.

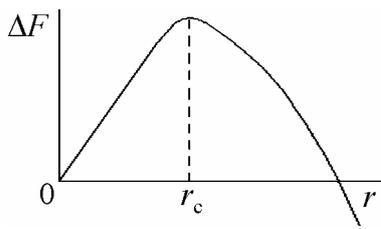
*Стекло в воде. Растяжение*. Нагрузка 80 Н = 0.5P<sub>разр</sub>;  $\varepsilon = 10^{-5}$ ;  $\varepsilon_{\max} = 4.1 \cdot 10^{-5}$ ;  $\tau_1 = 163.2$  мин;  $P_1 = 0.93$ ;  $\tau_2 = 3.2$  мин;  $r = 0.997$ .

Rank 1 Eqn 8001 [UDF 1]  $y = (a,b,c,d)$   
 $r^2 = 0.99759282$  DF Adj  $r^2 = 0.99671748$   
 FitStdErr = 0.064388307 Fstat = 1657.693  
 $a = 4.0772015$   $b = 0.92097808$   
 $c = 162.60857$   $d = 2.1987888$



**Рис. 3.** Кривая ползучести водонасыщенного стекла при растяжении: точки – экспериментальные данные; кривая – расчет по уравнению (3)

Теперь попытаемся составить физическую модель, которая призвана прояснить существо происходящих в нашем эксперименте процессов и их природу. Для этого воспользуемся схемой Гриффитса и известными представлениями о развитии процессов деформации и разрушения. Критерий Гриффитса исходит из чисто термодинамических соображений: рассматривается баланс изменений свободной энергии растягиваемой пластины единичной толщины при образовании в ней сквозной трещины размером  $r$ . Прирост свободной энергии за счет образования новых поверхностей (берегов трещины) составляет  $2\gamma r$  (на единичную толщину). При образовании трещины в окружающем ее материале происходит разгрузка напряжений на площади около  $r^2$ , равная произведению этой площади на плотность упругой энергии в напряженном теле, которая составляет  $\sigma^2/2E$ , где  $E$  – модуль упругости.



**Рис. 4.** Зависимость изменения свободной энергии  $\Delta F$  пластины стекла от длины трещины  $r$

Тогда баланс выглядит следующим образом:  $\Delta F = 2\gamma r - \sigma^2 r^2 / 2E$ . Дифференцируя по  $r$ , получаем уравнение Гриффитса  $\sigma_c = \alpha(E\gamma/r_c)^{1/2}$ .

Но для нас важно другое – поведение материала при нагрузках меньше критической, приводящей к разрушению. При малых размерах трещины в соотношении для изменения свободной энергии превалирует член, в котором размер трещины находится в первой степени, т.е. изменение свободной энергии пропорционально размеру трещины (рис. 4). Однако левая ветвь кривой  $\Delta F(r)$  – область неустойчивости, когда образовавшаяся (как правило, в результате термофлюктуационных процессов, в том числе связанных с движением дислокаций) трещина должна захлопнуться.

Таким образом, в отсутствие поверхностно-активной среды микротрещины образуются и исчезают, а вся деформация образца обусловлена упругостью материала, т.е. изменением валентных связей и углов.

Иное дело – деформация в присутствии поверхностно-активного вещества. Последнее, адсорбированное или хемосорбированное на берегах трещины (пусть также образовавшихся термофлюктуационно), существенно повышает энергию активации обратного схлопывания трещины, которая постепенно растет. Скорость роста такой докритической трещины может определяться двумя обстоятельствами: скоростью поступления поверхностно-активного вещества в вершину трещины (вязким течением, поверхностной диффузией по стенкам трещины или кнудсеновским режимом распространения газа по трещине), либо кинетикой термофлюктуационного разрыва связей в ее вершине, как это, например, имеет место при гидролитическом разрыве силоксановых связей в стекле при совместном действии воды и приложенного напряжения.

В таком случае естественно предположить, что вся деформация ползучести обеспечивается образованием и раскрытием микротрещин по всему объему материала, находящемуся под нагрузкой. В первом приближении можно считать, что трещины равномерно распределены по всему объему. По-видимому, так происходит для макроскопически однородных силикатного и органического стекол.

Экспериментальные данные по обратимой ползучести разных материалов в разных средах позволяют путем сопоставления этих результатов сделать некоторые предположения о возможных механизмах процессов образования и роста микротрещин, обеспечивающих деформацию обратимой ползучести. Анализ результатов компьютерной обработки экспериментальных данных показывает следующее:

– ползучесть бетона (водонасыщенного либо находящегося во влажной атмосфере) описывается уравнением с одним периодом релаксации;

– ползучесть стекла хорошо аппроксимируется уравнением с двумя периодами релаксации. Для стекла второй (по времени действия – первый) период релаксации короткий, и его доля в общей деформации мала.

Воспользуемся следующей моделью и проведем некоторые приближенные расчеты для стекла, для которого известны данные о размерах трещин, скорости их роста в присутствии воды при различных напряжениях. Кроме того, стекло – прозрачное беспористое тело, для которого можно многое исследовать прямыми методами. Примем:

1. В процессе нагружения твердого тела в нем имеются (или образуются) дефекты – зародышевые трещины. Будем, следуя Ребиндеру, называть их микрощелями.

2. Присутствие воды вызывает медленное подрастание трещин по термофлюктуационному разрыву связей в вершине трещины в результате активируемого напряжением гидролитического расщепления силоксановых связей с образованием связей силанольных. Экспериментальные данные показывают линейный рост логарифма скорости роста трещины от приложенного напряжения в очень широком диапазоне напряжений.

3. Трещины образуются и растут во всем объеме растягиваемого стекла так, что при их росте в трещину поступает достаточный объем воды. Это позволяет предположить образование некоторой перколяционной системы, в которой трещины связаны друг с другом какими-то каналами, например дислокационными трубками.

4. Несмотря на то, что трещины размером меньше критического находятся в области термодинамической неустойчивости и должны захлопнуться, они сохраняют стабильность за счет адсорбции воды на их стенках.

Когда напряжение (для нашего случая – растягивающее) достигает некоторого критического значения  $\sigma_c$ , происходит разрыв. Гриффитс рассчитал с помощью чисто термодинамического подхода наступление такого критического состояния. Используем этот подход для оценки величин критического и текущего размеров трещин:

1. Стекло ( $1 \times 6 \times 120 \text{ мм}^3$ ) в воде разрушается под действием силы 150 Н. Тогда напряжение будет равным  $150 \text{ Н}/6 \text{ мм}^2$ , или  $2,5 \cdot 10^7 \text{ Па}$ . Модуль упругости стекла составляет около  $7 \cdot 10^{10} \text{ Па}$ , поверхностная энергия стекла на границе с водой –  $0,3 \text{ Н/м}$ . Тогда размер трещины  $c = E\gamma/\sigma^2 = 0,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ , или  $30 \text{ мкм}$ .

2. Обратимая ползучесть стекла изучалась при нагрузке в  $0,4P_{\text{разр}}$ . Если предположить, что параметр  $c$  пропорционален плотности упругой энергии, т.е.  $\sigma^2$ , то размер трещины при действующей нагрузке  $60 \text{ Н}$  составит около  $5 \text{ мкм}$ . Результат выглядит довольно реалистичным – Хиллиг указывал на наличие трещин в стекле размером  $1\text{--}10 \text{ мкм}$ .

3. Максимальная относительная деформация обратимой ползучести стекла в воде составила  $5 \cdot 10^{-5} \text{ (см/см)}$ . Это означает что произошло увеличение объема образца на  $6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \times 5 \cdot 10^{-5} \text{ (см/см)} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$  на  $1 \text{ см}$  его длины. Будем считать, что вся эта деформация обусловлена микротрещинами.

Площадь, занимаемая одной трещинкой-микрощелью, составляет  $25 \text{ мкм}^2$ , или  $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2$ . На сечение образцов при их плотной упаковке в одной плоскости их число составит  $6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 = 2 \cdot 10^5$  шт.

4. Примем, что отношение толщины трещины к ее ширине равно  $1 : 10$ , т.е. толщина трещины составляет  $0,5 \text{ мкм} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ , ее объем  $2,5 \cdot 10^{-7} \times 5 \cdot 10^{-5} = 10^{-11} \text{ см}^3$ . Тогда для того, чтобы трещины обеспечили деформацию в  $3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$  на  $1 \text{ см}$  длины образца их должно быть  $3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 / 10^{-11} \text{ см}^3 = 3 \cdot 10^5$  на объем  $0,6 \text{ см}^3$ , т.е.  $5 \cdot 10^5 / \text{см}^3$ . Тогда средний объем, приходящийся на одну трещину, составит  $2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$ , а среднее расстояние между ними –  $2 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ , т.е.  $200 \text{ мкм}$ . Ясно, что на таких расстояниях искажения упругих полей, вызванных наличием трещин, не перекрываются.

5. Теперь рассчитаем размер каналов, подводящих воду к трещине. По Пуазейлю, масса воды  $M$ , протекающая за время  $t$  через трубку длиной  $L$  и диаметром  $a$  под давлением  $P$  при вязкости  $\eta$ , описывается формулой:  $M = t\pi Pa^4 / 8L\eta$ . Тогда  $a = (8ML\eta / t\pi P)^{1/4}$ .

Для заполнения последней трещины, лежащей на половине толщины пластинки (если взять время до окончания процесса, соответствующее более длинному периоду релаксации, который, можно полагать, отвечает транспортной стадии), получается, что  $a = 3 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 3 \text{ нм}$ . Такие каналы могут появляться в кристаллических телах либо в результате выхода скоплений дислокаций перед препятствием на поверхность образца (дислокационные трубки), либо путем формирования линейных полостей вдоль трехгранных стыков зерен (обладающих большим избытком свободной энергии, которая недостаточна для раскрытия межзернового пространства по критерию Гиббса–Смита, но достаточна для вовлечения в перколяционную систему ребер) [13].

По экстраполяции экспериментальных данных Видерхорна [14] скорость роста трещины в смоченном водой стекле при нагрузке  $13 \text{ МПа}$ , соответствующей параметрам опыта, составляет около  $10^{-6} \text{ см/с}$ . Тогда в опыте по обратимой ползучести стекла трещина размером  $5 \text{ мкм}$  должна расти в течение  $\approx 500 \text{ с}$ . Но продолжительность всего процесса обратимой ползучести составляет  $25000 \text{ с}$ . Отсюда становится ясным, что лимитирующей стадией скорее всего служит транспорт поверхностно-активной жидкости к трещинам, растущим в объеме образца. Вместе с тем для трещин, непосредственно выходящих на поверхность, такого транспортного ограничения нет, и они растут быстрее. Это отражается на виде зависимости скорости ползучести от времени: в начальный период (для стекла около  $300 \text{ с}$ ) процесс идет быстрее и контролируется скоростью гидролитического расщепления связей в вершине трещины. Этому соответствует второй период релаксации  $\tau_2 = 3,2 \text{ с}$ .

В бетоне, обладающем как макро-, так и микропористостью, первоначальная пропитка водой до приложения нагрузки приводит к частичному заполнению макропор. Достаточно очевидно, что несмотря на 10-дневную

выдержку в воде, пропитывается только поверхностный слой, а дальнейшей пропитке препятствует заземленный воздух. Отсюда каких-либо преимуществ в скорости роста поверхностных трещин (как, например, в стекле) не наблюдается; этим можно объяснить отсутствие второго периода релаксации. Дальнейшее поступление воды к микротрещинам, образующимся в цементной составляющей бетона под действием нагрузки, осуществляется по микропорам. Исследования открытой микропористости цементного камня, результаты которого получены Брунауэром с сотрудниками [15], свидетельствуют о том, что размер микропор находится в пределах 10–30 нм, что близко к тому размеру водопроводящих каналов, который получен расчетом для стекла. Тогда можно полагать, что время окончания процесса для бетона настолько больше, чем для стекла, насколько больше толщина его образцов. При этом представляется естественным, что полное время ползучести при испытаниях на сжатие, когда большая часть пор закрывается или сужается, оказывается существенно большим.

Рассмотрим альтернативный механизм обратимой ползучести, который в принципе может реализоваться для пористых тел, – заземление воздуха в тупиковых порах (трещинах). Поскольку алюмосиликаты представляют собой гидрофильные материалы, краевой угол которых при смачивании водой невелик и не превышает 30–40°, при попадании жидкости в пору, которую можно представить плоским капилляром с толщиной зазора  $h$ , образуется мениск жидкости, сжимающий заземленный воздух до давления  $P$ , определяемого как  $P = 2\gamma/h$  (где  $\gamma$  – поверхностное натяжение воды, равное  $\approx 6 \cdot 10^{-2}$  Н/м). Если принять  $h = 10^{-7}$  м (0,1 мкм), то  $P = 10^5$  Н/м<sup>2</sup> (0,1 Мпа). Напомним, что образцы бетона испытывались при напряжении 0,6 МПа.

Следовательно, получается, что величина давления, которое может вызвать подрастание трещины, соизмерима по порядку с величиной приложенного напряжения. Уточнить величину этого капиллярного давления не представляется возможным без измерения ширины раскрытия трещины. Можно лишь обратить внимание на то, что в опытах на сжатие бетона такое противодействие заземленного воздуха проявляется в первые сутки, когда, несмотря на давление сжатия, образец расширяется. Затем он начинает сжиматься в соответствии с общим законом деформации обратимой ползучести. При испарении воды, когда перестают работать оба механизма (капиллярного сжатия заземленного воздуха и проявления эффекта Ребиндера), образец практически возвращается в первоначальное состояние.

1. Берг О.Я., Хромец Ю.Н. Влияние длительного нагружения на прочностные и деформативные свойства бетона. – В сб. трудов ЦНИИС. – Вып. 60. – М.: Трансжелдориздат, 1966. – С. 65–70.
2. Шейкин А.Е. Упруго-пластические свойства бетона на портландцементе различного минералогического состава // Труды МИИТ. – Строит. механика и мосты. – М.: Трансжелдориздат, 1950. – С. 17–31.

3. Цилосани З.Н. Усадка и ползучесть бетона. – Тбилиси: Мецниереба, 1979. – 390 с.
4. Балавадзе В.К. Новое о прочности и деформативности бетона. – Тбилиси: Мецниереба, 1986. – 350 с.
5. Балавадзе В.К., Лордкипанидзе М.М. Исследование природы затухающей ползучести бетона при осевом сжатии // Сообщения АН Грузинской ССР. – 1981. – Т. 103. – № 1. – С. 130–132.
6. Лордкипанидзе М.М. Прочностные и деформативные характеристики бетона с позиций адсорбционной теории о природе его ползучести // Бетон и железобетон. – 1992. – № 12. – С. 6–7.
7. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды. – М.: Наука, 1979. – 381 с.
8. Перцов Н.В., Горюнов Ю.В., Сумм Б.Д. Эффект Ребиндера. – М.: Наука, 1963. – 270 с.
9. Лордкипанидзе М.М. Обратимая ползучесть твердых тел в поверхностно-активных средах – новая форма проявления эффекта Ребиндера // Технич. диагностика и неразруш. контроль. – 2000. – № 3. – С. 35–38.
10. Тамразян А.Г., Хетагуров А.Т. Влияние реологических свойств в структуре на долговечность бетона // Бетон и железобетон. – 2000. – № 2. – С. 21–22.
11. Тамразян А.Г. Реологическая модель деформирования бетона // Бетон и железобетон. – 1998. – № 2. – С. 19–21.
12. Гузеев Е.А., Пирадов К.А., Леонович С.И. Механика разрушения бетона: вопросы теории и практики. – Брест: БПИ, 1999. – С. 71–85.
13. Волович П.М. Разработка перколяционных фрактальных моделей межзеренного проникновения жидких фаз (на примере системы цинк–галлий). – Автореферат дис... канд. хим. наук. – М.: МГУ, 2001. – 23 с.
14. Wiederhorn S.M. Amer. Cer. Soc. 1967, V. 50.; Видерхорн С. Чувствительность механических свойств к действию среды. – М.: Мир, 1969. – С. 51–53.
15. Brunauer S., Mikhail R. Sh., Bodor E.E. J. Colloid Interface Sci. – 1967. – V. 24. – 451 p. (цит. по книге А. Адамсона «Физическая химия поверхностей». – М.: Мир, 1979. – 497 с.).

*Статья поступила в редакцию 15 апреля 2009 года*