

МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ КОАГУЛЯЦИИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СТРОИТЕЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛАХ

Довгань И.В., Колесников А.В., Семенова С.В. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г.Одесса)

При дослідженні структуроутворення будівельних в'язучих матеріалів важливим етапом є розробка фізико-математичного апарату для моделювання різних процесів. Для цього, на нашу думку, можна використовувати деякі методи статистичної фізики з урахуванням особливостей формування структури будівельних матеріалів.

В современном материаловедении строительные вяжущие материалы представляются как сложноорганизованные структурированные неравновесные дисперсные системы. Одной из проблем при исследовании формировании структуры таких систем является разработка физико-математического аппарата, способного наилучшим образом отобразить все особенности структурированных материальных сред. Для этих целей в настоящее время широко используются уравнения механики сплошной среды, позволяющие учесть многие физические явления в материалах и конструкциях из них, такие как упругость, пластичность и ползучесть [1]. Несмотря на успешность этих методов к настоящему времени накопилось много данных, указывающих на недостаточность учета структурного аспекта материалов и конструкций с помощью непосредственного применения его в механике сплошной среды [2]. В связи с этим представляет интерес разработка методов строительного материаловедения, в которых структурный аспект занял бы существенное место. Впоследствии с помощью, например, статистических методов, можно переходить к методам приближенно сплошной среде, удобным для инженерных вычислений.

Приведенная выше постановка задач позволила выделить несколько разделов естественнонаучных дисциплин, где подобная проблема решалась для случаев более сильных взаимодействий. Здесь, на наш взгляд, следует обратить внимание на статистическую физику многочастичных систем [3]. Многие используемые там методы следует признать в целом пригодными для структурированных сред. Однако, использовать эти методы непосредственно достаточно сложно по следующим причинам.

1. Проблема новообразований. Хорошо известно, что структурообразование многих вяжущих материалов сопровождается процессом кристаллизации продуктов гидратации. Так, на первой стадии твердения гипсовых вяжущих из пересыщенного раствора начинают выпадать мелкие кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4]. На первой стадии схватывания цементной дисперсии выпадают кристаллы гидроалюминатных и гидроферритных фаз, а в присутствии добавки гипса – кристаллы этtringита; образуются частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кремниевая кислота. Процессы кристаллизации продолжаются на второй стадии, при этом происходит наложение и взаимное разрушение коагуляционных структур. Вокруг исходных частиц образуются гелевидные оболочки из изополисиликатов кальция, которые разрушаются под действием осмотических сил на третьей стадии [5]. Эти и многие другие факты указывают на необходимость учета переменного количества частиц и сложность их природы.

2. Проблема потенциалов межчастичного взаимодействия. В физике многочастичных систем потенциальная энергия взаимодействующих молекул может быть найдена как сумма(1)

$$U = U_{от} + U_{ор} + U_{инд} + U_{дисп} \quad (1)$$

где слагаемые справа последовательно соответствуют потенциальной энергии отталкивания электростатической и обменной природы, ориентационного взаимодействия для дипольных молекул, индукционного (поляризационного) взаимодействия за счет перераспределения заряда и дисперсионного взаимодействия за счет корреляций движения электронов. В простых частных случаях используется потенциал Леннарда-Джонса (2)

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{d}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

где d – равновесное расстояние между молекулами. Эти подходы становятся трудноприменимыми в случае частиц сложной природы, окруженными гелевидными оболочками, подвергшимся частичному разрушению, двойными слоями свободной и связанной воды, включающими ПАВ.

Одним из путей решения этих двух основных проблем, стоящих на пути применения хорошо разработанного аппарата теории многих частиц к структурированным средам является следующий подход. В качестве индивидуальных частиц можно рассмотреть исходные частицы коллоидной природы, внесенные в момент затворения вяжущего теста. Новообразованные частицы рассматриваются как такие, что влияют на потенциалы взаимодействия исходных. Фактически они часто образуют «мостики» между крупными частицами в первичной и вторичной коагуляционной структуре вяжущего. Потенциал взаимодействия между частицами можно представить в форме сумм, подобных (1), где каждое слагаемое описывает вклад соответствующих сил (3), которые в целях упрощения далее рассматриваются как центральные

$$U(r) = \sum_1 U_i(r) \quad (3)$$

Важным этапом формирования структуры вяжущих материалов является стадия образования коагуляционных контактов между растущими зародышами новой фазы. Совокупность частиц твердой дисперсной фазы и коагуляционных контактов между ними образуют коагуляционную структуру. В общем случае она имеет изменчивый динамический характер. Частный случай поведения относительно устойчивых периодических коллоидных структур, в которых частицы находятся на расстоянии, соответствует второму минимуму кривой ДЛФО. В случае взаимодействующих коллоидных частиц можно применить предложенную выше аналогию «система молекул – система взаимодействующих (коллоидных) частиц». В простейшем варианте теории ДЛФО сумма (3) включает дисперсионные и электростатические взаимодействия сферических частиц, окруженных двойными слоями (4)

$$U(r) = U_{dis}(r) + U_i(r) = \frac{\varepsilon \chi \psi_0^2}{2} \exp(-k(r - 2a)) - \frac{Aa}{12(r - 2a)} \quad (4)$$

где a – радиус частиц, r – расстояние между центрами, остальные обозначения см.[6].

Проблема описания коагуляционного взаимодействия коллоидных частиц усложняется при необходимости учесть в (3) слагаемые, обусловленные ориентационными взаимодействиями, структурно-механическими барьерами, формируемыми слоями адсорбированных ПАВ и полимеров и необходимостью рассмотрения водородных связей для силикатных и алюмосиликатных систем. Все это делает вероятным более сложную зависимость $U(r)$ по сравнению с простым вариантом ДЛФО. В связи с этим кинетическая теория коагуляции Фукса для сложных частиц нуждается в уточнении.

Таким образом, теория формирования коагуляционной структуры в случае сложных частиц сталкивается с теми же трудностями, что и общая теория структурированных сред. Наложение многих составляющих потенциалов в случае коагуляции, а также в более общем подходе к многочастичным системам формирует достаточно сложную зависимость зависимости $U(r)$.

В этом случае представляется полезным следующее упрощение. Зависимость $U(r)$ – кривая со многими максимумами и минимумами, барьер сложной формы. Точный вид зависимости предполагается вначале отбросить и заключить, что полезная информация может быть получена из самого факта существования сложного потенциала. В целях моделирования его удобно заменить потенциальным барьером типа «гребенки». Этот подход нашел широкое применение в биофизике белка [7]. С помощью подобного метода можно рассматривать движение частиц в вязкой среде. Логическая схема перехода к этому модельному представлению отражена на рис.1.



Рис.1 Переход к модели вида «гребенка»

Заметим, что такой подход представляется полезным как для статистического рассмотрения структуры материалов, так и для теории коагуляции сложных коллоидных систем.

При осуществлении описанного выше перехода ход рассмотрения может быть различен. Рассмотрим, например, уравнения Крамера для коагуляционного взаимодействия частиц сложной формы. В этом случае гипотеза «гребенки» кажется наиболее оправданной.

Рассмотрим броуновскую частицу массы M в потенциальном поле $F(x)$ сложной формы. Для вероятности $P(x,t)$ справедливо уравнение Фоккера-Планка (5):

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \frac{U(x)}{M\gamma} P + D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad (5)$$

где γ и D – коэффициенты трения и диффузии соответственно. Если $F(x)$ меняется достаточно быстро, необходимо перейти к уравнению для совместной вероятности $P(x,V,t)$ [8]. Средние значения приращений, равные коэффициентам при первых производных, таковы (6), (7):

$$\langle \Delta x \rangle_{x,v} = v \Delta t \quad (6)$$

$$\langle \Delta V \rangle_{x,v} = \left\{ \frac{U(x)}{M} - \gamma v \right\} \Delta t \quad (7)$$

Единственный не исчезающий коэффициент при вторых производных соответствует (8):

$$\frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle_{x,y}}{\Delta t} = \gamma \frac{kT}{M} \quad (8)$$

В итоге имеем уравнение Крамерса вида (9):

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(x, V, t)}{\partial t} + V \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{U(x)}{M} \frac{\partial P}{\partial V} = \\ = \gamma \left\{ \frac{\partial}{\partial V} V P + \frac{kT}{M} \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right\} \end{aligned} \quad (9)$$

Крамерс для рассмотрения химических реакций использовал потенциал сравнительно простой формы с одним минимумом и максимумом, а Бринкман – потенциал с двумя минимумами. В рассматриваемом случае $U(x)$ более сложен.

Можно показать [8], что при больших γ переходит в (5), при этом из соотношения Эйнштейна $D = \frac{kT}{M\gamma}$. Уравнение (9) соответствует уравнению Ланжевена (10):

$$M \frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \frac{\partial U(x)}{\partial x} = F_{cm}(t) \quad (10)$$

где $F(t)$ – флуктуационная сила, возникающая при взаимодействии крупной броуновской частицы с более мелкими частицами среды.

Выводы

Таким образом, представляя потенциал взаимодействия между частицами в твердеющих вяжущих материалах в виде модели «гребенка» можно приближенно учесть частные случаи взаимодействия частиц в этих системах. Это даст возможность использовать хорошо разработанный аппарат статистической физики для описания взаимодействия частиц вяжущего теста.

Summary

Developing of physico-mathematical apparatus for modeling approach is an important stage of investigating of binding building materials structure formation. For this purpose it's possible to use some methods of statistical physics taking in account peculiarities of structure formation .

1. Круглицкий Н. Н. Основы физико-химической механики, ч. 1. Киев, «Вища школа», 1975, 267 с.
2. Соломатов В.И., Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Сиренко А.В. Композиционные материалы пониженной материалоемкости. –Киев: Будивэльнык, 1991. -144с.
3. Кобылянский В. Б. Статистическая физика. Киев «Вища школа», 1972, 235 с.
4. Ратинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве. Москва, «Изд-во литературы по строительству», 1969, 199с.
5. Колесников В. А. Структурообразование в дисперсных системах. Методические указания. Одесса, изд. ОИСИ, 1990, 46 с.
6. Капиллярная химия. Под ред. Тамару К. М., «Мир», 1983, 271 с.
7. Рубин А. А. Биофизика. Т.1 Теоретическая биофизика. М., «Высшая школа», 1987, 319 с.
8. Ван Кампен Н. Г. Стохастические процессы в физике и химии. М., «Высшая школа», 1990, 375 с.