

ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ КАК НЕРАВНОВЕСНЫЕ СИСТЕМЫ

И.В.Довгань, А.В.Колесников, С.В.Семенова

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

Рассмотрены неравновесные явления, возникающие в вяжущих материалах в процессе структурообразования. Так как причины возникновения неравновесности на разных стадиях твердения различны, поэтому представлены физические модели для некоторых стадий формирования структуры вяжущих веществ.

Рассмотрение любой сложной системы можно разделить на несколько стадий, в каждой из которых существенными являются различные факторы и закономерности. При изучении вяжущих материалов как сложных систем первым шагом можно считать установление основных стехиометрических отношений. Далее необходимо учесть пространственно-временные свойства рассматриваемых систем, обусловленные гетерогенностью системы и протекающими в ней процессами. Учет этих свойств позволяет представить вяжущий материал как неравновесную систему на любой стадии его существования. Поэтому на наш взгляд применение теории неравновесных систем [1] при анализе структурообразования вяжущих веществ достаточно продуктивно.

Рассмотрим неравновесные процессы, сопровождающие каждую стадию твердения вяжущих веществ.

Для начальных этапов схватывания характерно сосуществование двух фазовых переходов первого рода [2]:

- растворение твердого вяжущего материала и образование пересыщенного раствора;

- кристаллизация из пересыщенного раствора гидратного продукта. Зависимости концентраций ионов от времени представлены кинетическими кривыми на рис.1[3].

На рисунке наглядно показано качественное соответствие рассматриваемых процессов с системой последовательных реакций, представленной схемой:

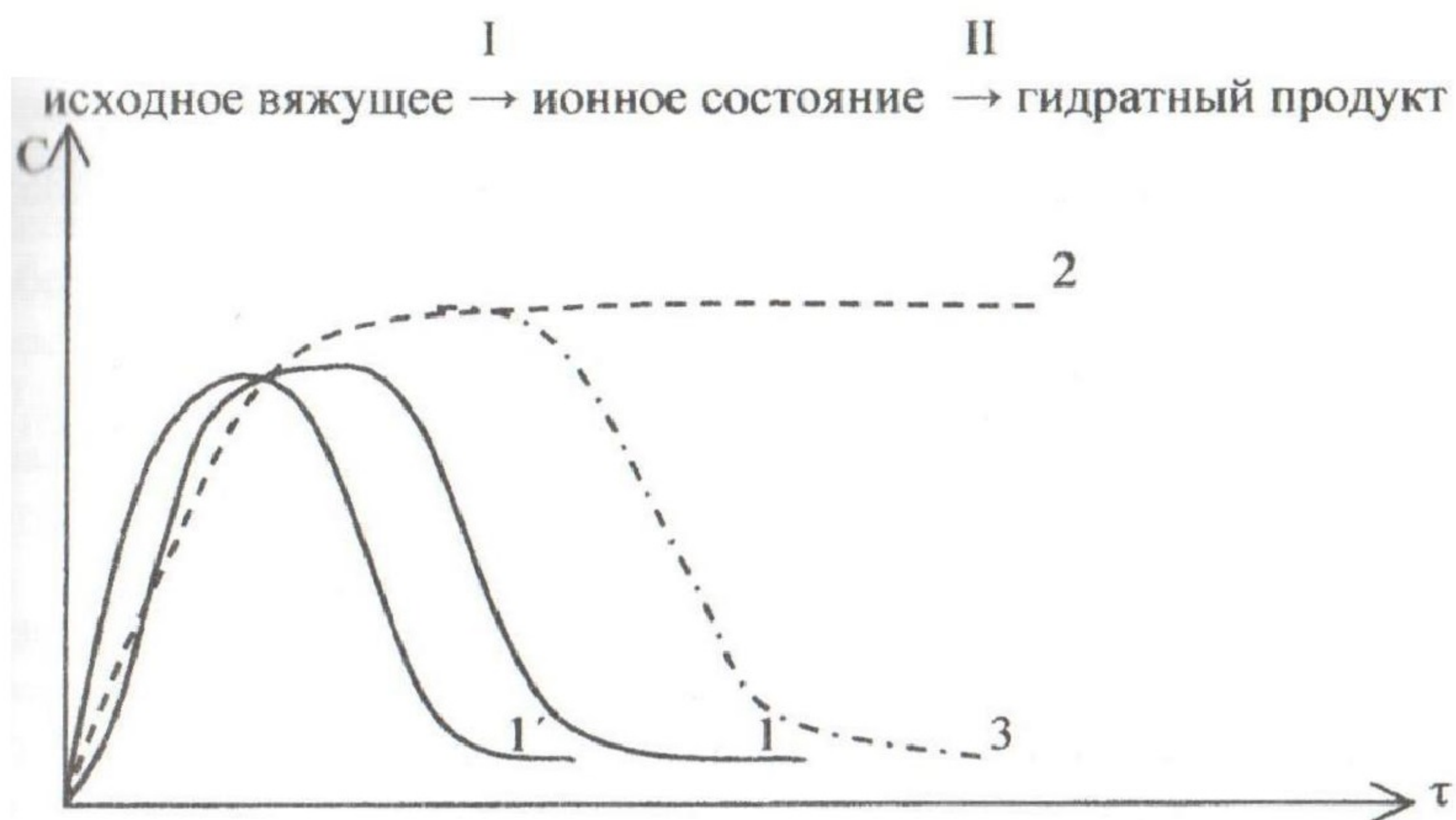


Рис. 1. Кинетические кривые концентрации ионов в вяжущем тесте:

- 1 — при нормальной температуре;
- 1' — при повышенной температуре;
- 2 — чистое растворение;
- 3 — кристаллизация без восполнения раствора.

На стадии до максимума преобладает процесс растворения (процесс I), после максимума — процесс кристаллизации (процесс II). Последний представляется весьма сложным, включающим несколько стадий, каждая из которых неравновесный процесс: стадия зародышеобразования, стадия роста, стадия образования коагуляционных и кристаллизационных структур.

На стадии зародышеобразования из пересыщенного ионного раствора начинают кристаллизоваться зародыши новой фазы. Это процесс активационный, происходящий при флуктуационных воздействиях среды, в котором существенными оказываются соотношения поверхности и объема образующихся зародышей. Для анализа этой стадии существуют различные подходы. Все они описывают фактор критичности в процессе зародышеобразования, т.е. существование зародыша критического размера. При этом флуктуации учитываются различными способами.

Так, в теории Фольмера-Френкеля [3] в результате применения методов статистической механики для вероятности образования зародышей кристаллизации из пересыщенного раствора справедливо соотношение (1):

$$\alpha = A \cdot e^{-\frac{B\sigma^3 V_k^2}{(RT)^3 \ln^2 \frac{C}{C_\infty}}}, \quad (1)$$

где C_∞ - растворимость бесконечно большого кристалла вещества;
 σ - удельная межфазная энергия,
 V_k - молекулярный объем,
 A, B - постоянные.

В теории зародышеобразования Биндера [4] рассматривается стохастический процесс вида (2)

$$\frac{dP(x,t)}{dt} = -\sum_x W(x \rightarrow x') \cdot P(x,t) + \sum_x W(x' \rightarrow x) P(x,t), \quad (2)$$

где $x = (c_1 \dots c_N)$ - вектор концентраций;
 $W(x \rightarrow x')$ - вероятность диффузионных перескоков атомов за единицу времени;

$$W(C_i \rightarrow C_j, C_j \rightarrow C_i) = \frac{\tau^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{\delta H}{k_b T}\right)}{\left(1 + \exp\left(-\frac{\delta H}{k_b T}\right)\right)}$$

τ - характерное время;
 δH - изменение энергии.

В теории среднего поля получается кинетическое уравнение, описывающее рост, растворение, коагуляцию и распад кластеров-зародышей. При этом характерно использование управляющего уравнения (2). Следует подчеркнуть, что использование управляющего уравнения для распределенных систем играет объединяющую роль в описании неравновесных процессов в различных областях.

Несмотря на сосуществование и одновременное протекание многих процессов при схватывании вяжущего, можно выделить стадию роста, где наблюдается преимущественно рост зародышей. Скорость зародышеобразования на этой стадии уменьшается вместе с пересыщением раствора. Согласно [3] линейная скорость роста грани кристалла путем присоединения двумерного зародыша описывается формулой (3):

$$\alpha = A_1 \cdot e^{-\frac{B_1 \sigma_1^2 V_k}{(RT)^2 \ln \frac{C^*}{C_\infty}}}, \quad (3)$$

где C^*/C_∞ - пересыщение раствора;
 σ_1 - краевое натяжение; A_1, B_1 - константы.

Одним из основных проявлений неравновесности на этой стадии является активная роль дефектов образующегося кристалла. Рост кристалла происходит часто именно в области дефектов: дислокаций и

дискликаций. При этом как правило образуются неравновесные кристаллические формы – столбчатые, сферолитные, винтовые. Описание стадии роста осложняется, если необходимо учитывать сложные закономерности топохимических реакций (например, образуется пористое тело сложного рельефа). В таких случаях часто продукты реакции блокируют поступление новых порций реагентов. Для процессов подобного рода необходимо выделить лимитирующие факторы, обуславливающие скорость процесса в целом. Для этого этапа характерно также образование кластерных структур [5].

На стадии кристаллизации в результате роста кристаллы начинают взаимодействовать друг с другом благодаря образованию трех видов контактов: дальних и ближних коагуляционных и кристаллизационных. Причем, для первых двух характерна высокая эластичность и низкая прочность ($\sim 10^{-6}$ дин), а также обратимость разрушения. Кристаллизационные контакты не обладают эластичностью и разрушаются необратимо. Основным проявлением неравновесности на этой стадии является релаксация напряженной поликристаллической структуры, что и определяет ее последующую прочность. Образующиеся при этом поликристаллы – неравновесные, метастабильные образования, что можно определить, например, при рассмотрении поверхностной энергии. Для изотропного тела, ее минимуму соответствует сферическая форма, для анизотропного тела равновесная форма состоит из небольшого числа плоских участков, соединенных закруглениями.

Таким образом, проанализировав все процессы, происходящие при твердении, вяжущие вещества можно представить как неравновесные системы. При анализе процессов структурообразования вяжущих, а также прогнозировании свойств материалов на их основе необходимо учитывать их существенную неравновесность на разных стадиях твердения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М: Мир, 1979, 503с.
2. Пашенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. Киев: «Вища школа», 1975, 442с.
3. Ратинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве. –Москва: Изд-во литературы по строительству, 1969., 200с.
4. Биндер К. Теория расслоения фаз. В кн. «Синергетика».-М: Мир, 1984., с.64-79.
5. Выровой В. Н. Структура и свойства структурно-неоднородных сред // Механика неоднородных сред и ее применение. –Одесса: Город мастеров.- 1997.