



ТРОФИМОВА Л.Е.

Канд. технічних наук, доц., Одеська державна академія будівництва та архітектури, м. Одеса, Україна, e-mail: lara.reverberator119@gmail.com, тел.: +38 (098) 290-12-09, ORCID: 0000-0002-8488-8179

АНАЛІЗ ДЕЯКИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ У БУДІВЕЛЬНИХ КОМПЗИТАХ

АНОТАЦІЯ

Нині накопичений значний об'єм результатів експериментальних досліджень структурних змін в різноманітних дисперсіях, що служать основою для отримання більшості будівельних матеріалів. Аналіз зібраної інформації показав, що існує ціла категорія стрибкоподібних явищ, наочною ілюстрацією яких служать N - та S -перегини на кінетичних, реологічних і інших графічних залежностях. Слід підкреслити, що вид таких нетривіальних графіків подібний до геометрії стандартних кривих стаціонарних станів. Ця подібність і зумовлює можливість залучення топологічних моделей типу «складка» і «зборка» для вивчення різних аномальних ефектів. Необхідно також відмітити, що окрім N - та S - залежностей існує ряд інших ознак («прапорів»), що вказують на застосовність методів теорії катастроф до дослідження тих або інших процесів, за яких ініціюється виникнення розривів в розвитку системи. Розпізнавання відмічених вище особливостей дозволяє встановити наявність і тип катастрофи, стандартизована структура якої полегшує виявлення чітких закономірностей і тим самим визначає напрями оптимізації різних ситуацій як дослідницького, так і прикладного характеру. У цій роботі показано, що експериментальні факти і закономірності достовірно тлумачаться в рамках запропонованої концепції. Розглянуті процеси структуроутворення дисперсних систем, що твердіють, з позицій синергетики та теорії катастроф. Запропоновано для виявлення загальних закономірностей

поведінки подібних систем використовувати топологічний підхід, що базується на можливості моделювання переходу плавних кількісних змін у радикальні якісні. На основі аналізу результатів досліджень, що наведені у літературі, виділена група кривих кінетики структуроутворення, екстремальна форма яких подібна геометрії простішої катастрофи «складка». Побудовані та проаналізовані просторові моделі, що описують кінетику твердіння дисперсій. Показано, що погодження між експериментальними та модельними кінетичними кривими виражається не тільки у зовнішній збіжності характеру залежностей, але і в їх логічному узагальненні.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: дисперсні системи, структуроутворення, кінетичні криві, топологічний підхід, теорія катастроф.

АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПЗИТАХ

ТРОФИМОВА Л.Е. Канд. технических наук, доц., Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса, Украина, e-mail: lara.reverberator119@gmail.com, тел.: +38 (098) 290-12-09, ORCID: 0000-0002-8488-8179

АННОТАЦИЯ

К настоящему времени накоплен значительный объем результатов экспериментальных



исследований структурных изменений в разнообразных дисперсиях, служащих основой для получения большинства строительных материалов. Анализ собранной информации показал, что существует целая категория скачкообразных явлений, наглядной иллюстрацией которых служат *N*- и *S*-образные перегибы на реологических, кинетических и прочих графических зависимостях. Следует подчеркнуть, что вид таких нетривиальных графиков подобен геометрии стандартных кривых стационарных состояний. Это подобие и предопределяет возможность привлечения топологических моделей типа «складка» и «сборка» для изучения различных аномальных эффектов. Необходимо также отметить, что помимо *N*- и *S*-образности существует ряд других признаков («флагов»), указывающих на применимость методов теории катастроф к исследованию тех или иных процессов, инициирующих возникновение разрывов в развитии системы. Распознавание отмеченных выше особенностей позволяет установить наличие и тип катастрофы, стандартизированная структура которой облегчает выявление четких закономерностей и тем самым определяет направления оптимизации различных ситуаций как исследовательского, так и прикладного характера. В данной работе показано, что экспериментальные факты и закономерности достоверно истолковываются в рамках предложенной концепции. Рассмотрены процессы структурообразования твердеющих дисперсных систем с позиций синергетики и теории катастроф. Предложено для выявления общих закономерностей поведения подобных систем использовать топологический подход, базирующийся на возможности моделирования перехода плавных количественных изменений в радикальные качественные. На основе анализа литературных данных выделена группа кривых кинетики структурообразования, экстремальная форма которых воспроизводит геометрию простейшей катастрофы «складка». Построены и проанализированы пространственные модели, описывающие кинетику твердения дисперсий. Показано, что согласие между экспериментальными и модельными кинетическими кривыми выражается не только во внешнем сходстве характера зависимостей, но и в их логическом обобщении.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: дисперсные системы, структурообразование, кинетические кривые, топологический подход, теория катастроф.

ANALYSIS OF SOME FEATURES IN STRUCTURE FORMATION OF CONSTRUCTION COMPOSITE MATERIALS

TROFIMOVA L.E. PhD, Ass. Prof., Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture, Odessa, Ukraine,

e-mail: lara.reverberator119@gmail.com,
tel.: +38 (098) 290-12-09,
ORCID: 0000-0002-8488-8179

ABSTRACT

To this day, there is a large volume of results collected from experimental studies of structure changes in various dispersions serving as base for production of most construction materials. The analysis of collected information revealed that there is an entire category of stick-slip phenomena, the case history of which is represented by *N*- and *S*-type inflections on rheological, kinetic and other curves. We should emphasise that the view of such non-trivial charts is similar to geometry of standard curves of standard conditions. And this similarity predetermines the possibility of applying topological models of "fold" and "ruffle" types for studying various abnormal effects. We should also note that besides *N*- and *S*-types there is a range of other characteristics ("flags") pointing to applicability of the methods of catastrophe theory for studying certain processes initiating the interruptions in system development. Recognition of the above-mentioned particularities allows to determine the fact and type of catastrophe, the standardised structure of which facilitates finding strict patterns and thus defines optimisation directions for various situations of research and practical nature. This work shows that pieces of evidence and consistent patterns are reliably interpreted within the framework of the proposed concept. This paper analyzes the processes of structure formation of solidifying disperse systems in terms of synergetics and the theory of catastrophes. Therefore, to reveal the general laws of the behavior of such systems, it is expedient to use a topological approach based on the possibility of modeling the transition of smooth quantitative changes to qualitative ones, i.e., the theory of catastrophes. The literature data point to the existence of a certain group of structure-formation kinetics curves whose extreme form reproduces the geometry of the simplest fold-type catastrophe. Agreement between experimental and model kinetic curves manifest itself not only in the above-mentioned superficial resemblance of the character of the curves, but in their logical generalization as well.

KEY WORDS: disperse systems, structure formation, kinetic curves, topological approach, catastrophe theory.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1–3], что получение многих строительных композиционных материалов на всех этапах комплексного химико-технологического процесса сопровождается возникновением характеризующихся сильно развитой межфазной поверхностью многокомпонентных структурированных дисперсных систем, эволюцией формирующихся



в них дисперсных структур. Важнейшим условием оптимизации технологии дисперсных композитов является возможность управления базовыми дисперсиями на каждой из стадий процесса структурообразования, особенно в его начальном периоде (периоде преобладания в исходных высококонцентрированных и высокодисперсных системах тиксотропных структур коагуляционного типа). При этом только создание регулируемого изотропного динамического состояния на начальных стадиях технологии делает возможным достижение максимальной текучести (минимальной вязкости) таких дисперсий, что является необходимым условием формирования оптимальной структуры строительных композитов.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Как показано в работах [1–3], технология производства и переработки дисперсных систем и образующих в результате их отверждения дисперсных строительных композитов с заданной структурой и прогнозируемыми эксплуатационными показателями при снижении энергоёмкости их производства неразрывно связана с теоретическими и экспериментальными исследованиями в области физико-химии исходных дисперсий. Поскольку в ряде случаев сущность происходящих явлений из-за сложности объектов исследования теоретически недостаточно ясна, большое значение приобретают не только инструментальные способы исследования структурно-механических свойств дисперсных систем, но и методология информативной интерпретации нетривиальных экспериментальных данных. Этот факт существенно сказывается на перспективах практической реализации результатов фундаментальных исследований в технологии дисперсных систем и материалов на их основе

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Как следует из [1–3], на начальных стадиях процесса самопроизвольной эволюции базовых систем происходят качественные скачки, фиксируемые на графиках кинетических характеристик. При этом экспериментальные результаты свидетельствуют о существовании целого ряда кинетических кривых, ход которых идентичен петле на изотермах Ван-дер-Ваальса. Подобные пластограммы приведены, в частности, в работах [1, 4–7] для водных дисперсий трехкальциевого силиката, цементно-водных дисперсий с добавками полимеров и без них, шликеров керамических радиоэлектронных материалов, вулканизаторов на основе бутилкаучука, наполненных сажей, цементом или мелом.

ВЫДЕЛЕНИЕ НЕРЕШЕННЫХ РАНЕЕ ЧАСТЕЙ ОБЩЕЙ ПРОБЛЕМЫ

Комплекс физико-химических процессов, протекающих при структурообразовании твердеющих

дисперсных композиционных материалов, может быть охарактеризован кинетикой изменения следящих показателей: модуля быстрой эластической деформации E , резонансной частоты ν , предельного напряжения сдвига P_m . Эффективное теоретическое описание таких процессов затруднено, поскольку структурообразование – это непрерывно происходящие и накладывающиеся один на другой процессы растворения, сольватации, коагуляции и др. В связи с изложенным выше вопрос об информативной интерпретации нестандартных кинетических кривых важен для решения многих задач в различных областях материаловедения.

ЦЕЛЬ СТАТЬИ

Главной целью настоящей работы является выявление общих закономерностей поведения твердеющих дисперсий с привлечением современных представлений об эволюции дисперсных структур как реализации той или иной разновидности ограниченного числа законов развития сложных систем любой природы.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Известно, что твердеющие дисперсные строительные композиты (в частности, растворы и бетоны на основе минеральных или органических вяжущих веществ, шликеры для изготовления керамики) с точки зрения синергетики трактуются в работах [8–10] как сложные неравновесные физико-химические системы, развитие которых сопровождается самоорганизацией диссипативных структур. При этом для большинства указанных выше дисперсных систем характерны скачкообразные явления, обусловленные нарушением непрерывности развивающихся процессов различных типов. Поэтому для выявления общих закономерностей поведения подобных систем целесообразно использовать [11, 12] топологический подход, основанный на возможности моделирования трансформации плавных количественных изменений в радикальные качественные, т.е. теорию катастроф.

Приведенные в источниках [1, 4–7] данные свидетельствуют о существовании определенной группы кривых кинетики твердения, экстремальная форма которых (рис. 1) воспроизводит геометрию простейшей катастрофы «складка» (рис. 2). В частности, объяснение N -хода кривых, описывающих изменение во времени модуля быстрой эластической деформации и резонансной частоты содержащих оксид магния водных суспензий пресс-порошков, в [4] связывается со спецификой поведения MgO . Дисперсии, включающие данный компонент, характеризуются низкой критической концентрацией структурообразования, при которой возникает коагуляционная структура и проявляются вяжущие способности MgO аналогично цементно-минеральным смесям.



Через несколько часов наблюдается резкое упрочнение системы вследствие взаимодействия поверхности частиц MgO с водой и формирования в результате этого связей между ними в виде цепей $\text{OH} - \text{Mg} - \text{O} - (\text{MgO})_n - \text{Mg} - \text{OH}$. Такие цепи со временем создают пространственный каркас и переходят в конденсационно-кристаллизационные структуры, что иллюстрируется увеличением модуля деформации (рис. 1, кривая 1). Определенный сброс значений кинетических показателей через 3,5 ч. объясняется [4] вероятным разупрочнением суспензии в начальный период образования точечных контактов. Для предотвращения формирования конденсационно-кристаллизационных структур и сохранения стабильности реологических свойств дисперсий необходимо ограничить рост структурных цепей и их взаимодействие. Требуемый эффект достигается введением в суспензию 0,5 – 1,0% (от массы твердой фазы) лимонной кислоты $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COOH})_3$, вступающей в химическое взаимодействие с гидратированной поверхностью частиц оксида магния и его молекулами, присутствующими в растворе. Поскольку константа диссоциации лимонной кислоты мала, реакция протекает медленно. Образующиеся продукты реакции блокируют поверхность частиц, что ограничивает образование упрочняющих структур и обуславливает постоянство свойств системы (рис. 1, кривая 2).

Как отмечается в работе [5], аналогичный своеобразный характер изменения модуля деформации наблюдается и на кривых структурообразования вулканизаторов на основе бутилкаучука, наполненных сажей, цементом или мелом. Графические зависимости E от времени также имеют резко выраженные перегибы, являющиеся, скорее всего, следствием деструктивных процессов в рассматриваемых системах. Подобный вывод

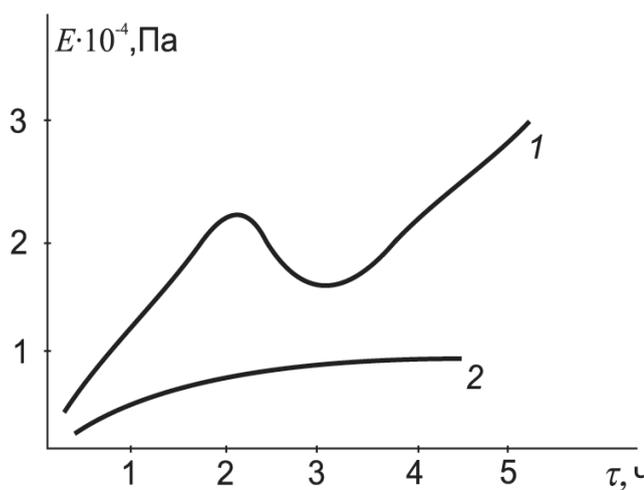


Рис. 1. Кривые изменения во времени τ модуля быстрой эластической деформации E суспензии MgO: 1 – без поверхностно-активного вещества; 2 – с 1% содержанием лимонной кислоты

сделан и в отношении хода пластограмм вязущих дисперсий [6]. При этом, как подчеркивается в упомянутых работах, хотя кинетический эффект из-за сложности исследуемых систем теоретически недостаточно ясен, им можно управлять путем введения различных поверхностно-активных веществ (ПАВ). В результате применения соответствующих добавок свойства дисперсий стабилизируются, а кинетические кривые приобретают монотонно возрастающий вид.

В свете изложенного выше с учетом закономерностей, приведенных на рис. 1, предполагается, что катастрофа «складка» объединяет на одной схеме два возможных в данном случае качественно различных «предельных» варианта кривых структурообразования (рис. 2). Такая интерпретация не противоречит физическому смыслу, заложенному в стандартное модельное описание. Трехмерная картина катастрофы «складка» отображает особенности изменения E (или любого другого показателя) как функции времени (в терминах привлеченной теории τ – обобщенная координата) при разных концентрациях ПАВ (управляющий параметр C , %). Семейство кривых $E(\tau)$ имеет вид, аналогичный Ван-дер-Ваальсовому. При отсутствии или небольшом содержании добавки зависимости имеют максимум и минимум. По мере роста C эти точки сближаются и при некотором значении $C = C_c$ (подобном критической температуре по Ван-дер-Ваальсу) сливаются в одну (точку складки D). Следовательно, экстремумы соответствуют деструктивным перепадам на кинетических характеристиках вследствие процессов самоорганизации, а изображенная на рис. 2 парабола ограничивает область термодинамически неустойчивых состояний системы.

С этих же позиций могут быть рассмотрены и

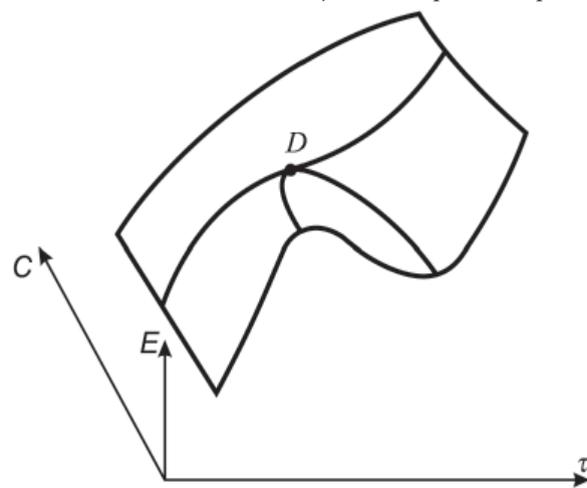


Рис. 2. Трансформация кривых изменения во времени τ модуля быстрой эластической деформации E MgO-содержащей суспензии с ростом концентрации C лимонной кислоты (модель «складка»: D – точка складки)



дополнены приведенные в [7] результаты исследования коллоидно-химических свойств гидросиликатов кальция – основного структурообразующего вещества цементного камня и бетона. Кинетика упрочнения гелей гидросиликатов кальция оценивается изменением предельного напряжения сдвига P_m в зависимости от водотвердого В/Т и молярного C/S (CaO/SiO_2) отношений. На рис. 3 и 4 представлены зависимости кинетики упрочнения гелей гидросиликатов кальция при C/S = 1,28 от В/Т: 35,18 (1); 19,0 (2); 12,0 (3); 8,7 (4). Появление сбросов прочности на кривых $P_m(t)$ объясняется в [7] спецификой структурообразования при более высоких значениях C/S (рис. 3). Анализ набора представленных пластограмм показал, что наблюдаемая картина усиливающейся аномальности их хода по мере снижения В/Т аналогична топологии катастрофы «складка», изображенной на рис. 4.

Также следует отметить характерное сходство семейства экспериментальных кривых с изотермами Ван-дер-Ваальса. При наименьшем в рассматриваемом диапазоне отношении В/Т на графике присутствуют явно выраженные максимум и минимум. С ростом водотвердого отношения степень N-образности кривых постепенно уменьшается и зависимости приобретают более плавные очертания. Форма модельной поверхности предполагает наличие некоторого критического значения отношения В/Т, при котором особые точки сливаются в точку складки D, разграничивающую функции двух качественно различных типов, что соответствует двум существенно различным сти-

лям поведения дисперсии. Следовательно, какой бы ни была природа экспериментально зафиксированных скачков P_m , их возникновение закономерно и является результатом проявления общих тенденций в эволюции нелинейных систем.

ВЫВОДЫ

Приведенные в работах [1, 4–7] результаты исследований кинетики структурообразования представляют собой по сути обсуждение частного случая теории катастроф, а рассмотренная модельная поверхность, обобщая отдельные эффекты, наглядно иллюстрирует качественные структурные перестройки в твердеющей дисперсии. Кроме того, анализ экспериментальных зависимостей [1] показал, что им, помимо скачка, присущи и другие так называемые «признаки катастрофы» [11], связанные с конкретными свойствами систем (например, гистерезис). Гистерезис является одной из основных качественных особенностей катастрофы «сборка», которая может быть использована, в частности, при описании и анализе аномальных S-образных реологических кривых. Предполагается, что топологический подход позволит не только классифицировать реальные технологические ситуации в соответствии с отличающимися числом управляющих параметров стандартизированными типами катастроф («складка», «сборка» и т. д.), но и выяснить физико-химические механизмы, обуславливающие экстремальное поведение развивающихся дисперсных систем.

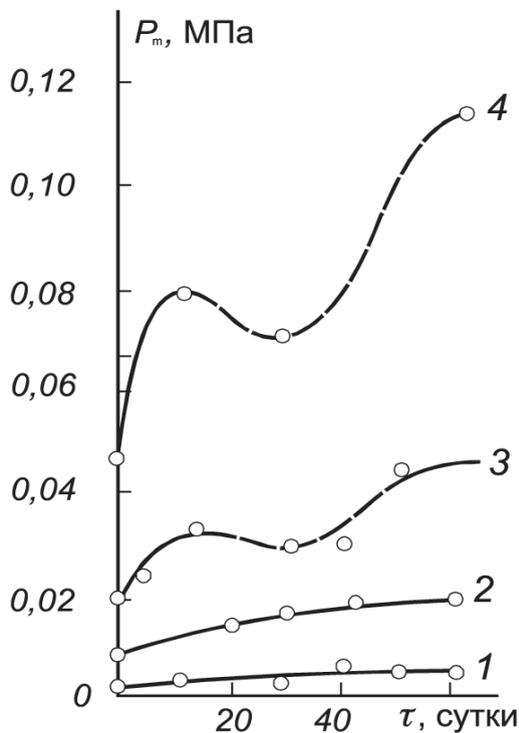


Рис. 3. Зависимость кинетики упрочнения гелей гидросиликатов кальция при C/S = 1,28 от отношения В/Т : 35,18 (1), 19,0 (2), 12,0 (3), 8,7 (4)

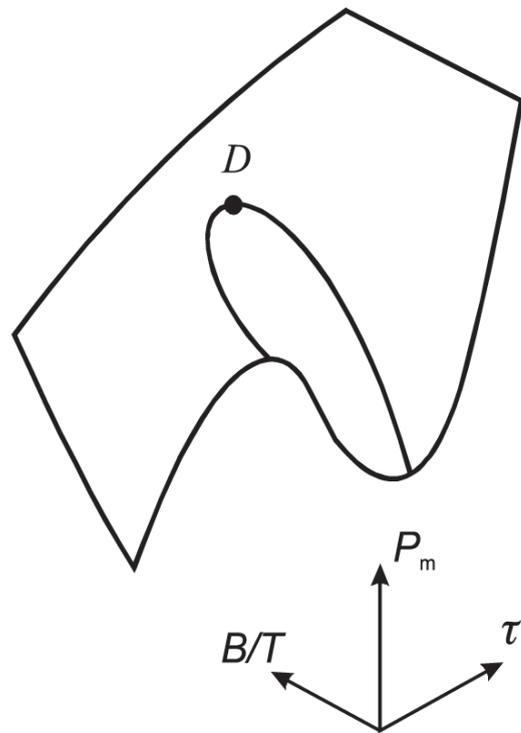


Рис. 4. Трансформация кинетических кривых структурообразования гелей гидросиликатов кальция с ростом отношения В/Т



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Урьев Н.Б. Структурообразование и реология неорганических дисперсных систем и материалов / Н.Б. Урьев, Я.П. Иванов. – София: БАН, 1991. – 210 с.
2. Урьев Н.Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем и материалов / Н.Б. Урьев. – М.: Интеллект, 2013. – 232 с.
3. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы и материалы / Н.Б. Урьев. – М.: Техполиграфцентр, 2018. – 407 с.
4. Поляков А.А. Распылительная сушка в технологии радиоэлектронных материалов / А.А. Поляков, Н.Н. Круглицкий. – М.: Радио и связь, 1982. – 72 с.
5. Круглицкий Н.Н. Влияние наполнителя на структурообразование вулканизаторов на основе бутилкаучука / Н.Н. Круглицкий, А.Д. Кузнецов // Материалы Международной конф. по механике и технологии композиционных материалов. – София: БАН, 1979. – С. 281–284.
6. Круглицкий Н.Н. Физико-химическая механика цементнополимерных композиций / Н.Н. Круглицкий, Г.П. Бойко. – Київ: Наукова думка, 1981. – 240 с.
7. Лукьянова О.И. Исследование процессов упрочнения в коагуляционных гелях гидросиликатов кальция / О.И. Лукьянова, Н.Г. Васильева // Коллоидный журнал. – 1970. – Т. 32, № 3. – С. 391 – 395.
8. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин; пер. с англ. В.Ф. Пастушенко. – М.: Мир, 1979. – 512 с.
9. Бобрышев А.Н. Явление самоорганизации в твердеющих цементных системах / Бобрышев А.Н., Макридин Н.И., Соломатов В.И. – Пенза: Знание, 1989. – 34 с.
10. Штакельберг Д.И. Самоорганизация в дисперсных системах / Д.И. Штакельберг, М.М. Сычов. – Рига: Зинатне, 1990. – 175 с.
11. Постон Т. Теория катастроф и ее приложения / Т. Постон, И. Стюарт; пер. с англ. А.В. Чернавского. – М.: Мир, 1980. – 608 с.
12. Трофимова Л.Е. Моделирование процессов структурообразования дисперсных систем и материалов / Л.Е. Трофимова, Н.Б. Урьев. – Одесса: Астропринт, 2011. – 36 с.
1. dispersnykh sistem i materialov [Physicochemical Dynamics of Disperse Systems and Materials]. – М.: Интеллект, 2013. – 232 p.
3. Uriev, N.B. (2018). Vysokokontsentrirrovannye dispersnye sistemy i materialov [Highly Concentrated Disperse Systems and Materials]. – М.: Russia: Tekhpolygrafsentr, 2018. – 407 p.
4. Polyakov, A.A. & Kruglitskii, N.N. (1982). Raspylitelnaia sushka v tekhnologii radioelektronnykh materialov [Spray Drying in the Technology of Radioelectronic Materials]. – М.: Radio i sviaz, 1982. – 72 p.
5. Kruglitskii, N.N. & Kuznetsov, A.D. (1979). Vliianie napolnitelia na strukturoobrazovanie vulkanizatorov na osnove butilkauchka [The Effect of the Filler over the Structure Forming of Butyl Rubber Based Vulcanizers], in: Proc. Int. Conf. on Mechanics and Technology of Composite Materials. Sofia: BAN, 1979. – P. 281–284 [in Russian],
6. Kruglitskii, N.N. & Boiko, G.P. (1981). Fizikokhimicheskaia mekhanika tsementnopolimernykh kompozitsiy [Physicochemical Mechanics of Cement Polymer Composition]. – К.: Naukova dumka, 1981. – 240 p.
7. Lukyanova, O.I. & Vasilieva N.G. (1970). Issledovanie protsessov uprochneniia v koagulyatsionnykh geliakh gidrosilikatov kaltsiia [Study of the Strengthening Process in Coagulation Gels of Calcium Hydrosilicates]. Kolloidn. Zh., Russia: vol. 32, no. 3, pp. 391 – 395.
8. Nicolis, G. & Prigogine, I. (1979). Samoorganizatsiia v neravnovesnykh sistemakh [Self-organization in Nonequilibrium Systems]. (V.F. Pastushenko. Trans). – М.: Mir, 1979. – 512 p. [in Russian].
9. Bobryshev, A.N., Makridin, N.I. & Solomatov, V.I. (1989). Yavlenie samoorganizatsii v tverdeiushchikh tsementnykh sistemakh [Phenomenon of Self-Organization in Solidifying Cement Systems]. – Penza: Znanie, 1989. – 34 p.
10. Shtakelberg, D.I. & Sychev M.M. (1990). Samoorganizatsiia v dispersnykh sistemakh [Self-Organization in Disperse Systems]. – Riga: Zinatne, 1990. – 175 p.
11. Poston, T. & Stewart, I. (1980). Teoriia katastrof i ee prilozheniia [Catastrophe Theory and Its Applications] (A.V. Chernavskii, Trans). – М.: Mir, 1980. – 608 p. [in Russian].
12. Trofimova, L.E. & Uriev, N.B. (2011). Modelirovanie protsesov strukturoobrazovaniia dispersnykh sistem i materialov [Modelling of Structure Formation of Disperse Systems and Materials]. – Odesa: Astroprint, 2011. – 36 p.

REFERENCES

1. Uriev, N.B. & Ivanov, Ya. P. (1991). Strukturoobrazovanie i reologiiia dispersnykh sistem i materialov [Structure Formation and Rheology of Inorganic Disperse Systems and Materials]. - Sofia: BAN, 1991. – 210 p. [in Russian].
2. Uriev, N.B. (2013). Fizikokhimicheskaia dinamika

Статья поступила в редакцию 10.11.2018 г.