

ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ДИНАМИКЕ И В ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Известно, что строительные композиты (растворы и бетоны на основе минеральных или органических вяжущих веществ, шликеры для изготовления керамики и множество подобных дисперсий) могут трактоваться как самоорганизующиеся системы, эволюция которых в пространстве и времени сопровождается образованием диссипативных структур. Поскольку для большинства указанных выше систем характерны скачкообразные явления, обусловленные нарушением непрерывности развивающихся процессов различных типов, предлагается дополнить синергетический подход к изучению особенностей структурообразования методами теории катастроф, исследующей внезапные качественные перестройки систем в результате плавного изменения внешних условий или внутренних свойств [1].

Одесской государственной академией строительства и архитектуры совместно с Лабораторией высококонцентрированных дисперсных систем Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской АН в течение ряда лет проводится комплекс исследований, цель которых – установление закономерностей образования, устойчивости и разрушения структурированных дисперсных систем в гетерогенных химико-технологических процессах получения строительных материалов с заданной структурой и прогнозируемыми эксплуатационными показателями при снижении ресурсоемкости их производства. Исследовательская программа предусматривает решение задач, связанных с описанием и анализом таких явлений, когда увеличение интенсивности технологических воздействий приводит к качественно новому поведению системы. Методологическая основа исследований – анализ процессов структурообразования дисперсных систем в динамических условиях с позиций синергетики и теории катастроф.

Понимание природы аномального реологического поведения дисперсий открывает возможность реализации оптимального динамического состояния системы и соответствующего ему уровня изотропного разрушения структуры, что является необходимым условием получения материалов с заданными свойствами [2–4]. Таким образом, вопрос об информативной интерпретации нетривиальных вискозиметрических данных (реологических кривых) практически важен для решения многих материаловедческих задач.

Реологические кривые представляют собой зависимости эффективной вязкости η от напряжения сдвига P (или градиента скорости деформации $\dot{\epsilon}$) и зависимость $\dot{\epsilon}$ от P при

обязательном выполнении условия изотропности разрушения структуры в рабочем зазоре вискозиметра. Для определенного вида кривых течения (тип II по [5]) характерны области изменения вязкости или скорости развития деформации, которым соответствует неоднозначное изменение напряжения: падение P в определенном интервале $\dot{\epsilon}$. Такой аномальный эффект проявляется в S-образной форме указанных выше зависимостей.

Реологические кривые S-образного вида были получены Ребиндером с сотрудниками для некоторых глинистых суспензий и исследованы Бартеневым и Ермиловой с позиций предложенной ими молекулярно-кинетической теории неньютоновского течения (рис. 1) [5]. К настоящему времени накоплен значительный объем таких нетривиальных результатов экспериментальных исследований структурных изменений в разнообразных дисперсиях, служащих основой для получения большинства строительных материалов [1].

Возможная трактовка аномалии процесса течения как следствия проявления локального разрыва сплошности структуры (т.е. когда сдвиг не распространяется на весь объем системы), по-видимому, впервые была дана в [2]. Теория этого явления развита [3] на основе представлений о наличии в структуре локальных микродефектов, коалесценция которых в условиях сдвига обуславливает зарождение макронеоднородности. Разрывы сплошности экспериментально обнаруживаются по резкому спаду напряжения сдвига при достижении критической для данной системы скорости деформации. Последующий рост P с увеличением $\dot{\epsilon}$ отражает поведение системы только в области разрыва, а не во всем ее объеме.

Гипотеза о таком механизме разрушения в сдвиговом потоке подтверждена [3] микрофотографиями структуры водных дисперсий кальцевого бентонита. При этом вид разрыва существенно зависит от содержания твердой фазы в дисперсионной среде. Возможны следующие варианты: истинный разрыв сплошности в условиях недостатка жидкой фазы ($\phi > \phi_c$); образование одной ($\phi \approx \phi_c$) или нескольких ($\phi < \phi_c$) зон скольжения при избыточном содержании жидкой фазы с формированием твердообразных слоев. Момент появления разрыва и последующее его развитие в процессе деформаций не позволяют сдвигу распространяться на весь объем системы, что делает невозможным достижение минимального уровня вязкости и предельного разрушения структуры. Такое явление приводит к искажению результатов измерений и к невозможности построения полной реологической кривой. Об этой свидетельствует отсутствие воспроизводимости кривых течения при «движении сверху вниз и наоборот» (наличие гистерезисных петель, рис. 2). Наиболее ярко этот эффект проявляется при $\phi > \phi_c$.

С целью дальнейшего развития представлений об эволюции структурированных дисперсий целесообразно допол-

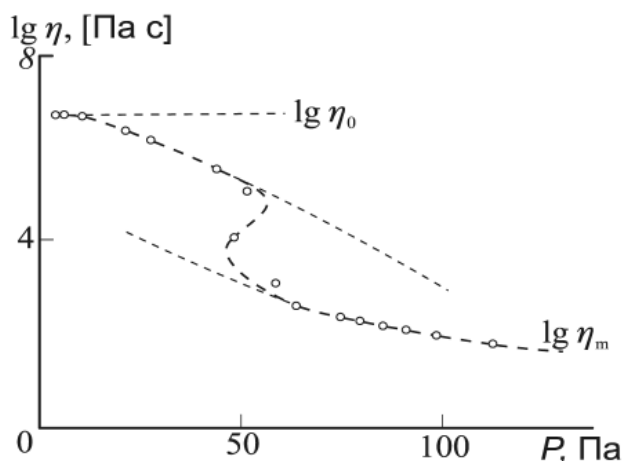


Рис. 1. Зависимость логарифма вязкости η от напряжения сдвига P для 10%-ной суспензии Na-бентонита. η_0 – наибольшая вязкость практически неразрушенной структуры и η_m – наименьшая вязкость предельно разрушенной структуры

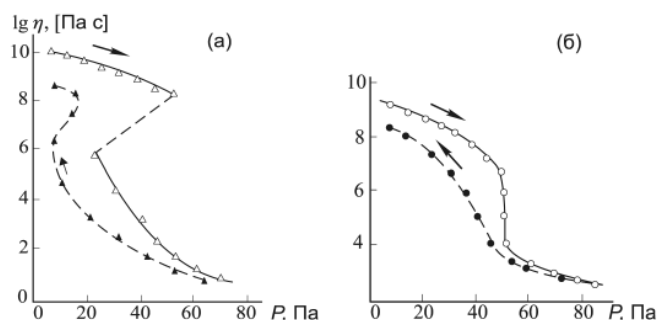


Рис. 2. Полные реологические кривые течения $\lg \eta (P)$ для водных дисперсий кальцевого бентонита. $\phi_{\text{масс}} = 20\%$ ($\phi > \phi_c$) (а) и $\phi_{\text{масс}} = 11\%$ ($\phi < \phi_c$) (б); стрелки показывают направление изменения P

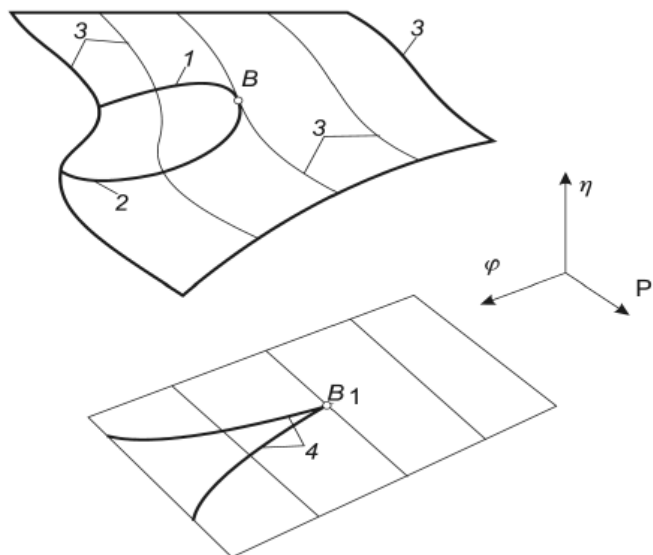


Рис. 3. Схематическое представление зависимости вязкости η водной дисперсии кальцевого бентонита от напряжения сдвига P и содержания дисперсной фазы ϕ (модель «сборка», принцип максимального промедления): 1 и 2 – линии складок; 3 – поперечные сечения модели; B – точка сборки; 4 – бифуркационная кривая; B_1 – точка бифуркации

нить объяснение их аномального поведения особенностями коагуляции в динамических условиях моделями синергетики и теории катастроф. Как показано в [3], для некоторых систем (в частности, водных дисперсий кальцевого бентонита) может быть получено семейство кривых течения, характеризующихся все более выраженной S-образностью по мере роста концентрации твердой фазы. Для изучения особенностей сдвигового деформирования предлагается привлечь катастрофу «сборка» [1].

Катастрофа такого типа описывает исследуемый процесс с помощью одной переменной состояния (η или $\dot{\epsilon}$), двух управляющих параметров P и ϕ и изображается топологической моделью (поверхностью) в трехмерном пространстве этих обобщенных координат (рис. 3). Наиболее интересным свойством данной поверхности является наличие двух линий складок (1 и 2), начинающихся в так называемой точке сборки B и образующих на плоскости управляющих параметров P , ϕ бифуркационную кривую – полукубическую параболу (4) с острием в точке B_1 . Эти точки соответствуют первой критической концентрации ϕ_0 , при достижении которой начинает возникать пространственная структурная сетка и наблюдаются аномальности в течении дисперсной системы. Устойчивые стационарные режимы геометрически отвечают точкам поверхности многообразия катастрофы «сборка», лежащим на верхнем и нижнем листах снаружи кривой складок, а неустойчивые – точкам на среднем листе внутри кривой складок («область недоступности», которую, видимо, можно трактовать как зону нереализующихся состояний изотропного разрушения структуры даже с ростом интенсивности внешних воздействий).

Качественное разнообразие поведения системы определяется различными комбинациями управляющих параметров. В рассматриваемом случае параметр ϕ называется расщепляющим, поскольку при превышении его критического значения модельная поверхность расщепляется на два листа, т.е. его изменение регламентирует саму вероятность неоднозначности зависимости η от P и возникновения скачков. Если выполняется условие ($\phi > \phi_0$), то при изменении второго (нормального) управляющего параметра P достигается правый край сборки, что приводит к скачку от одного устойчивого стационарного режима течения с практически неразрушенной структурой на верхнем листе к другому устойчивому стационарному режиму с локальными зонами скольжения на нижнем листе. Линии складок (правый и левый края сборки) соответствуют именно тем сочетаниям управляющих параметров, которые инициируют скачкообразные изменения состояния. Такое представление, объединяя на одной схеме весь набор возможных вариантов вышеуказанных реологических кривых, хорошо согласуется

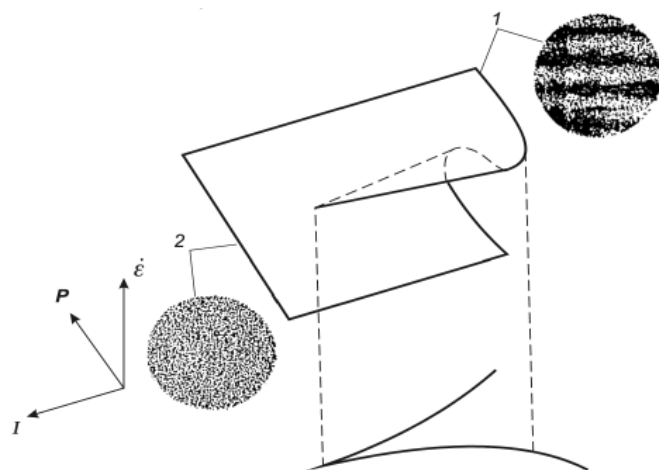


Рис. 4. Трансформация кривых течения $\dot{\epsilon}(P)$ с ростом интенсивности вибрации I при сочетании непрерывного сдвига с ортогонально направленной к нему осцилляцией (модель «сборка»); реологические зависимости и соответствующие им структуры дисперсий: 1 – без вибрации; 2 – при вибрации с оптимальными параметрами

[2, 3] с известными экспериментальными результатами и дает достаточно полную информацию о качественных изменениях в реологическом поведении дисперсных систем при непрерывном сдвиговом деформировании, обусловленных разрывами сплошности.

Таким образом, находящиеся вдали от термодинамического равновесия в поле внешних воздействий структурированные дисперсии являются типичными синергетическими диссипативными системами. В ходе эволюции таких систем в динамических условиях происходит самоорганизация с существенной перестройкой микроструктуры и формированием ограниченных поверхностями скольжения локальных объемов. Внутри этих объемов контакты между частицами дисперсных фаз не нарушаются, не происходит их перераспределение и сохраняется та степень неоднородности, которая соответствовала моменту возникновения первоначальной (статической) структуры в системе. Слоистая структура фактически инициирует сопротивление дисперсной системы разрушению в некотором интервале скоростей деформации, что выражается в аномальной зависимости $\eta(P)$.

Наложение на деформируемую систему вибрации с оптимальными параметрами коренным образом изменяет характер ее разрушения в сдвиговом потоке [2–4]. Имеет место разрушение уплотненных слоев с лавинным образованием микроагрегатов частиц при одновременном формировании структуры в виде ячеек с ослабленными коагуляционными контактами; при этом зоны скольжения исчезают (рис. 4) [1].

Таким образом, предложенный подход к исследованию аномалии вязкости позволяет достаточно наглядно проиллюстрировать общую картину явления и связать его с проявлениями универсальных закономерностей развития систем вдали от равновесия, что представляет как теоретический, так и практический интерес. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-00473).

ЛИТЕРАТУРА

1. Трофимова Л.Е., Урьев Н.Б. Моделирование процессов структурообразования дисперсных систем и материалов. – Одесса: Астропринт, 2011. – 32 с.
2. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
3. Урьев Н.Б. Физико-химические основы дисперсных систем и материалов. – М.: Химия, 1988. – 256 с.
4. Иваньски М., Урьев Н.Б. Асфальтобетон как композиционный материал (с нанодисперсными и полимерными компонентами) / Под общей ред. Н.Б.Урьева. – М.: Технополиграфцентр, 2007. – 668 с.
5. Бартенев Г.М., Ермилова Н.В. К теории реологических свойств твердообразных дисперсных структур. Два типа реологических кривых течения // Коллоидный журнал. – 1969. – Т.31, №2. – С.169–175.