

# ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН

---

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК 6)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ  
МЕЗАХИМИИ В ПРОПЕДЕВТИКЕ  
МЕТАХИМИИ



Chem.Lab.NCD

Новосибирск, 2014

**Физико-химическая механика зернистой среды как функция ансамблей мезоструктуры на примере разрушения стекла и бетонов**

*Кутолин С.А.*

*профессор, доктор химических наук,*

*академик МАН ЦНЗ и РАТ.*

*Новосибирск, Россия*

РЕФЕРАТ: Показано, что теория КФМ – ТТ, рассматривающая физико – химическую среду как мезоструктуру квантово – флуктуационных ансамблей физико – химического строения вещества, пригодна для описания разрушения бетонов. При этом известное соотношение Гриффитса - Ирвина (ГИ) есть частный случай КФМ – ТТ, базирующийся на теории КЛОП и КРЭП, а сама мезоструктура, как частный случай, есть область наносостояний.

*Теория КЛОП КФМ – ТТ*

*и квазихрупкое разрушение (КваХР)*

Квантово – флуктуационная модель твердого тела (КФМ – ТТ) описывает мезоструктуру вещества как флуктуацию ансамблей квазиатомов, описываемых как коллективи-зированных, локализованных, остовных и поляронных состояний, т.е. КЛОП – состояний, квазиатомов.

Решая конкретную проблемную ситуацию о природе разрушения твердого тела ( чисто физическая природа такого разрушения - Седов Л.И.) или физико-химическая (Баренблатт Г.И.) Ишлинский А.Ю. указал на сосуществование таких явлений в реальности. Покажем, что теория КЛОП КФМ-ТТ подтверждает сказанное Ишлинским.

Пусть полная энергия  $E$  основного состояния валентных электронов, принимающих участие в образовании ковалентных связей между атомами мезоструктуры, описывается уже известным соотношением с учетом числа коллективи-

зированных электронов  $N_k$ :

$$E = \frac{2.21}{r_s^2} N^{\frac{5}{3}} - \frac{0.916}{r_s^2} N^{\frac{1}{3}} + 0.62 N^{\frac{4}{3}} L n r_s,$$

где  $r_s = l/a_0$  радиус сферы Вигнера - Зейтца в боровских радиусах  $a_0$ .

Если мы ограничимся только первым членом слагаемого приведенного уравнения для простоты понимания окончательного результата, учитывая в дальнейшем, что  $l = r_s \cdot a_0$  и полагая:

$$E = \frac{2.21}{l^2} N^{\frac{5}{3}} = W N^{\frac{5}{3}},$$

то, по крайней мере, можно считать, что часть энергии будет расходоваться в том числе и на создание поверхностной энергии трещины  $\Pi$ . При этом энергия  $W$  с учетом поперечного сжатия и продольного растяжения плоской пластины может быть определена в форме:

$$\Pi = 4\gamma \cdot l = W N_k^{\frac{5}{3}} - W N_k^{\frac{5}{3}} \cdot v^2 = W N_k^{\frac{5}{3}} (1 - v^2),$$

$$W = \frac{4\gamma \cdot l}{N_k^{\frac{5}{3}} (1 - v^2)},$$

откуда получаем аналог теории Гриффитса - Ирвина в форме:

$$R^2 l = \frac{2E \cdot \gamma}{N_k^{\frac{5}{3}} (1 - v^2)}.$$

Таким образом, если поверхностная энергия трещины  $\gamma$  есть затраты полной энергии на разрыв ковалентных связей между атомами в мезоструктуре ансамбля в условиях поперечного сжатия  $W N_k^{5/3}$  и продольного растяжения  $W N_k^{5/3} v^2$ , то полученный критерий прочности Ирвина-Гриффитса в явном виде включает в себя параметр  $N_k$ , определяющий характер ковалентных связей ансамбле мезоструктуры между атомами.

Так как единичная ковалентная связь определяется парой

электронов, когда полагается, что  $N_k=2$ , а  $N_k^{5/3}=3.174801$ , то уравнение может быть переписано как:

$$R^2 l \approx \frac{2E\gamma}{\pi(1-v^2)},$$

что практически тождественно критерию ГИ. Однако в данном случае этот критерий получен из соображений теории КЛОП КФМ-ТТ! Если усложнить условие в форме:

$$E = W_1 N_k^{5/3} - W_2 N_k^{1/3}$$

то для поверхностной энергии  $\Pi$  трещины получаем:

$$\Pi = W_1 N_k^{5/3} - W_2 N_k^{1/3} = 4\gamma \cdot l,$$

Если величины энергий  $W_1$  и  $W_2$  сравнимы с величиной энергии  $W$ , то получаем:

$$4\gamma \cdot l = W (N_k^{5/3} - N_k^{1/3}) = \frac{2R^2 l^2}{E} (N_k^{5/3} - N_k^{1/3}).$$

Откуда по аналогии имеем критерий:

$$R^2 l = \frac{2E\gamma}{N_k^{5/3} - N_k^{1/3}}.$$

Полученный критерий позволяет уяснить себе физико-химический смысл коэффициента Пуассона. Поперечное растяжение мезоструктуры соответствует перераспределению коллективизированных электронов в ковалентной связи между атомами вещества. Действительно, если полагать:

$$N_k^{5/3} = v^2 + N_k^{1/3},$$

то условие критерия будет иметь вид:

$$R^2 l = \frac{2E\gamma}{N_k^{\frac{5}{3}}(1-\nu^2)},$$

а при величине  $N_k=2$  тождественно критерию Гриффитса - Ирвина. При этом величина

$$\nu = \sqrt{N_k^{\frac{5}{3}} - N_k^{\frac{1}{3}}},$$

близка критическим значениям коэффициента Пуассона.

Фактически из полученных соотношений следует вывод о возможности включения сил химического взаимодействия между атомами в рассмотрение критерия прочности ГИ - хрупкого состояния. Пусть разрыв ковалентных связей между атомами в конденсированном состоянии тождественен процессу образования дефектов, тогда для  $N_k \approx 2$  и заданной функции распределения  $F_{n\lambda}$  дефектов  $n$  в области  $\lambda$  поверхностная энергия  $\gamma$  связана с эффективной поверхностной энергией  $\gamma_{эфф}$  реального квазихрупкого состояния соотношением:  $\gamma_{эфф} = \gamma / F_{n\lambda}$ , можно записать критерий прочности в форме;

$$R^2 l = \frac{2E\gamma}{\pi(1-\nu^2)F_{n\lambda}}.$$

И тем самым решение оказывается связанным с распределением числа дефектов  $n$  в области  $\lambda$  некоторой длины трещины  $l$  (разрыва зернистости) при заданных упругих величинах  $E$ ,  $\nu$ , прочности  $R$  и поверхностной энергии  $\gamma$ .

Механизм дефектообразования, приводящий к отклонению модельных значений модуля упругости и прочности мезоструктуры от экспериментально наблюдаемых величин есть закон Пуассона, для которого  $F_{n\lambda}$  лежит в пределах  $\lambda = 2,3 \div 2,5$ . Поэтому  $F_{n\lambda}$  может быть вычислена по формуле:

$$F_{n\lambda} = \frac{\lambda^n \cdot e^{-\lambda}}{n!}$$

при различных значениях ансамбля мезоструктуры  $n$ . Полагая, что совокупность  $n$  есть "ансамбль мезоструктуры" дефектов, тогда при  $n = 2 \div 4$  или даже кластер, когда  $n \geq 6$ , можно определить значения функции распределения при этих условиях.

По крайней мере, оказывается, что при заданных колебаниях  $n$  и  $\lambda$  величина  $1/F_{n\lambda}$ , что как раз и близко по данным Ю.П.Райзера наблюдаемым отклонениям в оценке экспериментальной величины  $R$  от расчетной величины для реального квазихрупкого разрушения мезоструктуры.

Тогда, задаваясь величинами  $E$ ,  $R$ , найденными в форме функции состава и электронного строения квазиатомов мезоструктуры, а также величинами  $n$ ,  $\lambda$  и  $\gamma$ , можно получить сведения о размерах трещин, например, в бетоне при нагружении и сравнить их с результатами натуральных измерений.

Анализ свидетельствует о возможности качественного перехода при различном соотношении между величинами  $E$  и  $R$  от упругой к пластической деформации стекла.

Определение максимальных и минимальных размеров трещин (21,78 мм и 1,23 мм) при различных фиксированных значениях  $E = 4900 \div 9001$  кг/мм<sup>3</sup> и прочности  $R$  с  $600 \div 4500$  кг/см<sup>2</sup> в зависимости от распределения дефектов и величины  $\nu$  позволяет по предложенной методике оптимизировать как составы, так и технологические режимы, существенным образом влияющие на дефектность безоструктуры.

Использование методов модельно-статистического прогноза позволяет разработать методику расчета модуля упругости материала с учетом состава и электронного строения его компонентов. Адекватность и точность методики нахождения зависимости "составов, электронное строение — модуль упругости" подтверждены высоким коэффициентом корреляции модели 0,95.

Удастся описать процесс разрушения бетона с позиции - физико-химических представлений квазиатомкой модели вещества (КваМВ), как результат разрыва ковалентных связей с образованием дефектов, распределенных по закону Пуассона-Смолуховского, приводящих к возникновению

трещин. Получена модель реального квазихрупкого разрушения (КваХР), например, стекла с соответствующими критериями прочности, как для поперечного, так и для продольного сжатия. Учет электронного строения компонентов позволил получить критерии прочности, включающие параметр, определяющий характер ковалентных связей между квазиатомами в стекле.

На основе анализа разности  $\Delta$  между экспериментальными и расчетными значениями модуля упругости прочности стекла и выявления ее функции распределения, установлено, что механизм дефектообразования в стекле, приводящий в конечном счете к появлению трещин и разрушению, преимущественно носит характер валентных флуктуаций при химическом взаимодействии окислов в стекле. Предложенные уравнения, адекватно описывающие кинетику дефектообразования в стекле, дают возможность количественно определить число дефектов в заданной области  $F_{пл}$ . Таким образом, появляется перспектива повышения прочности стекла путем изменения поверхностной и объемной плотности дефектов с изменением температурно-временной обработки стекла, влияющей на модель микроскопического квазиупругого состояния стекла и его прочность.

#### *Модель квазихрупкого разрушения бетона.*

Можно сказать, что рассмотренная модель квазихрупкого разрушения композиционной зернистой среды пригодна для бетона, представляющего собой многокомпонентный материал, на физико-механические свойства которого влияют множество факторов. Часть этих факторов не может быть регламентирована на стадии проектирования конструкций и не контролируется в процессе строительства. Поэтому очень важно, чтобы для прогнозирования требуемой характеристики с разумной точностью можно было бы воспользоваться значительно меньшим числом факторов.

В расчетах конструкций нормируются главным образом две характеристики бетона: прочность  $R_{пр}$  и модуль упругости  $E$ .

При изготовлении конструкций осуществляется контроль только за фактической величиной прочности бетона. При этом подразумевается, что обеспечение заданной прочности бетона гарантирует и проектную величину модуля упругости. Многочисленные опыты показывают, что фактическая величина модуля упругости значительно отличается от нормируемой по прочности.

Рассмотрим связь между прочностью и модулем упругости бетона, исходя из современного представления о силах молекулярного сцепления и влиянии на реальную прочность микротрещинообразования в твердых телах.

С этой целью возьмем некоторые соотношения, позволяющие подойти к вычислению прочности бетона  $R_{пр}$ . Принимая величину сжимаемости  $\chi$  исследуемых образцов как отношение среднего значения деформаций  $u_{ср}$  и величины напряжения  $\sigma_n$ , получим:

$$\chi = \frac{u_{ср}}{\sigma_n}$$

Для определения коэффициента поперечных деформаций  $\nu$  воспользуемся соотношением, взятым из работы [14]:

$\chi \cdot E = 8(1 - 2\nu)$ , где  $E$  - модуль упругости бетона по секущей:  $E = \sigma_n / u_{ср}$ . После подстановки значений величина коэффициента поперечной деформации оказалась равной для всех бетонов:  $\sigma_n / u_{ср} = 8(1 - 2\nu)$ , откуда  $\nu = 0.437$ .

Этот результат соответствует данным О.Я.Берга [15], который утверждает, что в бетоне при напряжениях, близких к разрушающим, коэффициент поперечной деформации по величине приближается к 0,5, т.е. приближается к наибольшей теоретически возможной величине для сплошного тела.

Для квазихрупкого состояния бетона полагаем, что поверхностная энергия бетона связана с эффективной энергией реального состояния бетона соотношением:  $\gamma_{эфф} = \gamma / F_{пл}$ ,  $F_{пл}$  - функция распределения в цементном камне пор гелевого сростка заданной микроскопической конфигурации. Пусть



конфигурация пор наследует конфигурацию гелевого сrostка. Тогда, если конфигурация сrostка представляет двойной тетраэдр с совмещенным основанием, то для 6-граней сrostка функция распределения пор в гелевом сrostке будет не более величины  $F_{nl} \leq 1/6 \leq 0.17$ . Пусть эффективная поверхностная энергия  $\gamma_{эфф}$  на единицу длины сrostка размером  $r$ , равная  $\gamma_{эфф} / r$  соответствует поверхностному натяжению окружности. Пусть  $A$  - есть величина обратная  $KH$  - безразмерному критерию деформации усадки. Тогда будем иметь для  $\gamma_{эфф} / r$ :

$$\gamma_{эфф} / r = \gamma / r \cdot F_{nl} = 2 \cdot \pi / KH, \text{ откуда: } \gamma / r = 2 \cdot \pi \cdot F_{nl} / KH \text{ и } A = 1 / KH.$$

В рамках рассматриваемой микроскопической модели квазихрупкого состояния бетона по аналогии с рассмотренной формулой Гриффитса-Ирвина и с учетом  $\gamma_{эфф} / r$  прочность бетона определяется:

$$R_{np}^2 = \frac{2E\gamma_{эфф}}{\pi(1-\nu^2)r} = \frac{2E}{\pi(1-\nu^2)KH} = \frac{2EA}{\pi(1-\nu^2)}$$

$$R_{np} = \sqrt{\frac{2E}{\pi(1-\nu^2)KH}} = \sqrt{\frac{2EA}{\pi(1-\nu^2)}}$$

Для расчета прочности бетона воспользуемся данной формулой, при этом принимаем  $\nu = 0,437$ , величину  $A = 0,1 \div 1,5$  с шагом 0,1, что соответствует интервалу деформаций усадки  $KH = 10 \div 0,67$ ,

Все данные по расчету приведены в табл. , из которых видно, что расчетные величины прочности бетонов оказались близки наблюдаемым. Связь критерия деформаций усадки с прочностью и модулем упругости определялась по формуле:

$$KH = \frac{2E}{R_{np}^2 \cdot \pi(1-\nu^2)}$$

Эта связь была проанализирована на примере экспериментальных данных по определению прочности и модуля упругости в общей еложности на 166 бетонах в работах [Нижевасова В.В., 1969. А потому  $KH$ - критерий Нижевасова].

В этих работах исследовались бетоны и растворы различных составов. Их прочность колеблется в значительных пределах 15 ÷ 90 МПа. Бетоны и растворы были изготовлены на цементах самого широкого минералогического состава с добавками и чистоклинкерные. Кроме этого, в работе [Шейнич Л.А., 1987] исследовались шлакощелочные бетоны.

Различными были и заполнители. Для всех 166 бетонов и растворов по формуле был определен критерий КН. Результаты этого расчета приведены в табл., отражающие связь прочности бетона с критерием КН. Данные материалы указывают на устойчивую связь прочности бетона с критерием КН. Этот факт подтверждается и по данным нормативных документов [СНИПов]. При этом, зависимость  $R=f(KH)$  хорошо описывается гиперболой вида:

$$R = 11,316 + \frac{43,332}{KH}, \text{ МПа.}$$

*Таблица*

*Расчётные (р) и экспериментальные (э) [Нижевясов В.В., 1969, 16] значения прочности бетонов  $R_{пр}$ , МПа*

№	A	КН	E, кг/см <sup>2</sup>	$R_{пр}$ , (р/э)	Стр. лит. [16]
1	0,1	10	88,7	-	-
2	0,20	5,00	$1,5 \cdot 10^5$	154/151	237
3	0,3	3,30	$1,7 \cdot 10^5$	200/210	235
4	0,40	2,50	$6,05 \cdot 10^5$	254/253	241
5	1,20	0,83	$3,7 \cdot 10^5$	540/506	236
6	1,40	0,71	$3,5 \cdot 10^5$	623/622	240
7	1,50	0,67	$3,6 \cdot 10^5$	650/647	242

Анализ микроскопического состояния композиционной зернистой среды позволяет убедиться путем использования статистического, модельного методов расчетов, что физико-механические и прочностные свойства таких материалов как керамика, стекло, бетон можно рассчитать с единых позиций квазиатомного строения вещества, кинетики и динамики флуктуации элементов мезоструктуры композиционного материала и получить правила нанотехнологических рецептов построения таких сред с заданными свойствами.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА<sup>1</sup>

1. Регель В.С., Слуцкер А.И., Томашевский. Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560с.
2. Лыков А.В. Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 455 с.
3. Райзер Ю.П.. Физические основы теории трещин хрупкого разрушения. - Успехи физ. наук, 1970. Т. 100, вып.2, 346 с.
4. Куголин С. А , Куголин В. А. Структурно-теплофизическая теория вязкости магматических.. расплавов. Новосибирск, 1988. 32 с. (Ин-т геолог, и геоф. СО АН СССР; Препринт № 15).
5. Овчинников П.Ф. Виброреология. Киев: Наук Думка, 1983, 273 с.
6. Трошин В.В., Куголин С.А., Мулер П.Б. и др. Моделирование физико-химических и механических свойств нитридной керамики //Тез. докл. XI.Всесоюзной конф, "Конструкция и технология получения изделий из неметаллических материалов", М., 1988. С. 15-16 .
- 7.Куголин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного стекла. М.: Стройиздат, 1988, 294с.
- 8.Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука,1965,с.29.
9. Griffith An The phenomenon of rupture and flow in solids //Phyl. Trans. Rey. Soc, ser. A.-1920,-v.221.- p,165.
10. Irvin G. Fracturing of metals,-Clewland,ASM,1948,-p.147,
11. Баренблатт Г.И. О некоторых вопросах механики хрупкого разрушения// Механика тв. тела. 1968. № 6. С. 153-164.
12. Седов Л.И. О статье Г.И.Баренблатта "О некоторых вопро-сах механики хрупкого разрушения" //Механика. тв. тела, 1968. № 6. С. 164-168.
13. Ишлинский А.Ю. Сопоставление двух моделей развития трещин в твердом теле //Механика тв. тела. 1968. № 6. С. 16-177.
14. Дебай П. Избранные труды, М: Наука, 1987.- 458с.

---

<sup>1</sup> . совместно с В.В.Нижевясовым, С.Н.Рябовым, С.А.Шининым. Деп. ВИНТИ № 5708-В90,1990.

15. Берг О.Я. Некоторые вопросы теории деформаций и прочности бетона //Известия вузов. Строительство и архитект., 1967. № 10. С. 41-55.
16. Нижевясов В.В. Влияние состава цементов на усадку высокопрочных бетонов мостовых конструкций; Дис. канд. техн. наук. Новосибирск, 1969, 200 С.
17. Шейнич Л.А. К вопросу использования теории подбора в технологии бетона //Известия вузов. Строительство и архитект. 1987. №2. С. 97-61.
18. Писанко Г.Н. Исследование прочностных и деформативных свойств высокопрочных бетонов //Выпуск № 36, ЦНМИСа. М.:1960, 26с..
19. СНиП 2.05.03-64. Мосты и трубы.. М., 1985. 199 с.
20. СН 365-67. Указания по проектированию железобетонных и бетонных конструкций железнодорожных, автодорожных и городских мостов и труб. М., 1967. 145с .