

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ

Гергега А. Н.,¹ д.т.н., проф., Выровой В. Н.,² д.т.н., проф.

¹Одесская национальная академия пищевых технологий

²Одесская государственная академия строительства и архитектуры

Введение. Современные представления о взаимосвязи между структурой и свойствами, понимание роли самоорганизации в процессе генезиса и функционирования материала позволили выделить в качестве одного из основных направлений науки о материалах создание композитов. Полученные в последние десятилетия полифункциональные композиционные материалы отвечают многим, подчас противоречивым требованиям, обладают своеобразными, иногда, уникальными свойствами.

1. Иерархическая организация структуры. В сложившейся классификации структуру вещества принято характеризовать пространственным расположением её элементов, определением качественного состава, распределением связующего, типом симметрии и другими. Несмотря на явный прогресс в понимании структуры, и сегодня не существует общепризнанного исчерпывающего определения, всесторонне описывающего интуитивно понятный термин. В современном материаловедении структура трактуется как порядок, заключающийся в определённом неоднородном распределении в пространстве величин, характеризующих структуру, и установленном законе эволюции исследуемой системы [1, 2].

Создание строительных композитов с определёнными свойствами требует достаточно адекватного представления о процессах формирования кластерных структур материала, понимания особенностей их взаимодействия и функционирования. Многоуровневая организация строительных композитов предполагает образование и сосуществование кластеров различного масштабного уровня, различающихся составом и характерными размерами. Сложная организация композиционных материалов – результат формирования их структуры и свойств в многофакторных и хаотичных синергетических процессах. Как любая самоорганизующаяся система, композит имеет иерархическое строение, синхронно проявляющее разную активность.

Трансформация вещества от стадии «среды» до получения композиционного материала проходит несколько этапов, имеет сложную

эволюционную структуру, которая включает процессы, протекающие в трёх асимптотиках.

На микроскопическом уровне особое значение имеет химическая природа взаимодействующих частиц. В этой асимптотике, когда индивидуальность частиц еще не подавлена групповыми признаками, формирование свойств вещества во многом определяется химическими процессами. Накопление в среде молекулярных комплексов создает благоприятные условия для начала процессов кластерообразования, акцент переносится на другой масштаб, возрастает роль физико-химических процессов.

В процессе роста кластеров произвольной природы на любом следующем масштабном уровне может возникнуть принципиально иные структуры, приводящие к скачкообразным изменениям свойств образца в виде структурного фазового перехода, когда величина неоднородности становится сравнимой с размерами тела.

Большой экспериментальный и теоретический материал, включая компьютерные и качественные модели, проясняет многие существенные черты процессов, проходящих в промежуточной асимптотике. В строительных материалах таких промежуточных подуровней может быть несколько, что создаёт дополнительные возможности для модификации структуры и свойств материала. Релевантное описание этих процессов и их результатов с необходимостью требует применения подходов и методов, существенных для рассматриваемого масштаба. Характерным для мезоскопических масштабов является самоаффинность структур, позволяющая описывать их как мультифракталы.

Структуры, наблюдаемые в макроскопических размерах, – это не только следствие самоорганизации на упомянутых уровнях, но и результат процессов, свойственных самому масштабу. Именно характерные размеры структурных блоков, кластеров макрочастиц, внутренних границ раздела, и возникающие из этого возможности, связанные с распределением по размерам, обуславливают характер и своеобразие протекающих процессов самоорганизации, структуру и свойства образующихся кластерных структур.

2. Самоорганизация вяжущего. Любой материал имеет сложно организованную систему расположения и взаимодействия структурных элементов. В зависимости от масштаба, в котором рассматривается структура, она имеет черты, представляющие интерес для описания и анализа свойств материала, формирующихся на этом уровне. К особенностям гетерогенного материала относится наличие дополнительной возможности описания структуры – классификация по химическим фазам составляющих композиционного материала.

Изучение дисперсной системы, исполняющую роль вяжущей составляющей при формировании гетерогенного материала, естественно приводит к анализу распределения составляющих её частиц. Он представляет собой множественный анализ по количественным и качественным параметрам различной природы в равной степени интересным и существенным: количество и распределение по размерам частиц, их химическая природа, физико-химическое происхождение, расстояние между ними, пространственная ориентация и способность к ней, типы взаимодействия между частицами и другое. Такой подход диктует отход от термодинамики, не занимающейся «рассмотрением кинетического механизма явлений» [3].

Дисперсную фазу составляют частицы с достаточно большой удельной поверхностью. Это следствие, как минимум, двух взаимосвязанных явлений: во-первых, процессы кластерообразования, постоянно протекающие в материале на этапе формирования, и, во-вторых, то обстоятельство, что возникающие кластеры в подавляющем большинстве случаев являются фрактальными образованиями, по мере роста которых снижается плотность и возрастает величина удельной поверхности.

Обладающие разветвлённой поверхностью, а значит, имея возможность накапливать большую поверхностную (потенциальную) энергию, кластеры частиц дисперсной фазы играют заметную роль в формировании и развитии гетерогенности материала. Возникновение в первоначальной системе, в праматериале, кластерных образований провоцирует целый ряд явлений и процессов, возникновение новых структурных образований и свойств формирующегося твёрдого тела. На стадии кластерообразования исходных частиц закладываются свойства материала, формируются его основные, системные, свойства и черты: возникают флуктуации плотности, зарождаются межкластерные поверхности раздела, появляется нестабильность.

Когда в материале начинает преобладать межкластерное взаимодействие, активизируются процессы образования пор и внутренних поверхностей раздела в мезоскопическом масштабе.

Поверхности раздела, возникающие в гомогенных ингредиентах материала, порождаются растущими трещинами. Трещина – это опосредованный результат самоорганизации физического тела, возникающий в силу реализации естественного сценария эволюции. При формировании материала, его рост идёт из нескольких центров, и на определённом этапе растущие структуры начинают конкурировать за объём. Их взаимодействие приводит к росту потенциальной энергии, провоцирует массовое дефектообразование, развитие трещин и, как

следствие, возникновение внутренних границ. В материале всегда существуют трещины. Одна из существенных функций, которую они выполняют, – это обеспечение возможности существования тела как целого. Развитие трещины приводит к возникновению внутренних границ, а значит, к модификации свойств системы (иногда катастрофическому), энергетической стабилизации, увеличению её сложности. Трещина, в первую очередь, есть процесс: реализуясь, она на звуковых скоростях превращается в прообраз границы раздела, нереализованная – имеет потенцию такую границу продлить. Перераспределяя деформации в материале, внутренние границы эволюционируют, изменяя характерные размеры и осваивая новые масштабы, тем самым, модифицируя материал. И в этом смысле, согласно определению из [2], материал является самоорганизующейся системой, в которой возможны структурные фазовые переходы.

3. Структурные особенности строительных композитов. Образование внутренних поверхностей раздела в гетерогенном материале происходит в процессе его формирования, в бетоне – одновременно с получением бетонной смеси.

Свойства бетона, являющегося матричным композитом, во многом определяются свойствами включений. Именно они являются источником объёмных деформаций, причиной нарушения сплошности и возникновения остаточных деформаций; от их распределения, состава, формы, объёма зависят многие параметры материала. Несложно представить и нетрудно экспериментально проверить, что поле деформаций в материале имеет сложную конфигурацию, что градиенты деформаций представлены множеством модулей и направлений.

Рассматривая бетон как кластерную систему, естественно выделить два типа составляющих – кластеры матрицы и кластеры включений. Действительно, если система гетерогенна, в ней не могут быть кластеры только одного компонента: это поликластерная система, в которой кластеры сосуществуют, взаимно определяют свойства, переплетены, как изображения в гравюрах М. Эшера. Представление о гетерогенной системе, в частности, о бетоне, как о поликластерной, модифицирует представление о понятии «кластер», справедливо позволяя считать кластером топологически несвязную область, например, совокупность вкраплений, находящихся относительно друг друга на расстоянии, не превышающем некоторую величину, которая характерна для исследуемой задачи. Аналогичная ситуация для других материалов описана в [4].

Расширение представления о кластере может быть продолжено по нескольким направлениям. Во-первых, кластером, пусть в утрирован-

ной форме, можно считать и одиночное вкрапление. Во-вторых, наличие в системе кластера и его свойства определяются не только его конфигурацией. Если исследователь констатирует, что в системе присутствует кластер, это – замечательный факт, но кластер сам по себе, кластер как таковой, как геометрический объект – это меньшая половина дела. Очень важно, как проявляется кластер, в реализации каких эффектов участвует, сколь различно он проявляется при разных воздействиях. Говорить о воздействии кластерной системы на происходящие процессы – неточно: строже, точнее, а значит, правильной говорить о взаимодействии, о взаимовлиянии, ведущих к самоорганизации (например, [5]).

Такой взгляд с необходимостью приводит, с одной стороны, к пониманию кластера как полифункционального объекта, а с другой, к тому, что процессы различной природы «видят» кластеры по-разному: для них кластеры имеют различную форму, структуру и свойства, включая объём, размерности, мощность, длину корреляции, «магические» числа и другие.

Это относится и к кластерам внутренних границ: кластер для диффузионных процессов – не то же, что для капиллярных процессов; капиллярные – разнятся для смачивающих и несмачивающих жидкостей; коэффициенты аномальной диффузии различаются в зависимости от параметров частиц; сам кластер геометрически различен в разных асимптотиках.

Прежде, чем начать эксплуатацию материала, его трансформируют в изделие. При формировании продукта, модифицируются кластерные системы материала. Это происходит и за счёт дополнительной технологической обработки, и за счёт её результата – деформаций, возникающих при создании новой геометрической формы. Эксплуатация вносит дополнительные коррективы в структуры и свойства кластеров уже в материале изделия, это приводит к изменению эксплуатационных характеристик, трансформации свойств и их интенсивности.

Каковы возможные причины и механизмы таких модификаций.

Известно, что в материале сосуществуют несколько кластерных систем: первичная классификация подразделяет их на кластеры вещества и границ раздела.

Для кластеров вещества возможна множественная градация: по виду элемента и по типу решётки, по агрегатному состоянию и пространственной протяжённости, по дисперсии составляющих, степени заполнения пространства и т.п.

Не менее поливариантна классификация внутренних границ. По сути, это – классификации-двойники: за исключением, пожалуй, агре-

гатного состояния, собственной плотности и массы, они зеркально повторяют друг друга. Это естественно: системы взаимно вложены, и если одна из них, к примеру, самоподобна, то, будучи «вынутой» из матрицы, делает самоподобной и вторую систему; если в одной возникает бесконечный перколяционный кластер, в другой – исчезает; дисперсия составляющих первой системы обязательно сказывается на распределении элементов второй.

Интересно применить этот тезис к анализу пространственного самоподобия вещества. Оно, безусловно, является таковым в фиксированном масштабе, но при переходе на другой уровень рассмотрения утрачивает подобие с прежним. Ситуация кардинально меняется при учёте границ раздела: материал, пусть статистически, но самоподобен, причиной тому внутренние границы раздела, всегда возникающие в материале и дробящие его на участки с фрактальными границами и дисперсией характерных размеров. Благодаря внутренним границам самоподобие наблюдается во всех масштабах промежуточной асимптотики.

Причина возникновения внутренних границ – деформации в изделии. Механизм, в самом общем, почти декларативном описании, – это процессы самоорганизации. Что, в свою очередь, означает естественное, осуществляемое по свойственным природе законам, движение и взаимодействие составляющих вещества. Самоорганизация внутренне присуща, имманентна системе, она – атрибут системы; самоорганизация – это реальный физический процесс, валидный с любой точки зрения, неотъемлемая часть фактического развития системы [2, 5-7].

Во всех масштабах на протяжении всего времени существования материала такое поведение приводит к образованию трещин, превращающих энергию смещённых блоков вещества в работу по формированию внутренних границ.

Характерный «рисунок» внутренних границ в любом масштабе мезоскопической области делает очевидным их принадлежность к классу перколяционных кластеров с пониженным значением порога, и означает возможность описания характеристик и свойств методами теории протекания, используя идеологию теории структурных фазовых переходов.

4. Структурные фазовые переходы и перколяционная теория. Методология исследования физических тел как материальных систем предполагает решение двух взаимосвязанных задач: изучение объектов как формы существования и движения реального мира, как проявление его упорядоченности, и, при необходимости, конструирование категорий и представлений, отражающих системные связи объектов и де-

лающей упорядоченным само познание [8]. В отношении внутренних границ таким упорядочивающим фактором было бы включение их, вопреки сложившейся традиции, в число основных элементов системы. Помимо перечисленного, это обусловлено их ролью в фазовых переходах II рода.

Перколяционная теория на протяжении полувека изучает особенности возникновения и эволюции, а также свойства связанных областей [9,10]. Теория решила много существенных проблем, нашла применение в широком круге научно-технических задач: в исследовании белковых структур, пористых тел, создание фильтров, при описании легированных полупроводников, использовалась при борьбе с эпидемиями, при создании композиционных материалов, в исследованиях процессов полимеризации, изучении мировоззренческих вопросов и во многом другом [9- 12].

После перколяционного бума, пришедшегося на семидесятые годы прошлого века, стало ясно, что теория протекания содержит широкий круг модификаций своих моделей: в обзорах и монографиях, посвящённых перколяционной теории и смежным вопросам, описаны десятки способов генерации бесконечных кластеров – случайных и частично коррелированных [10, 12, 13].

Модели теории протекания просты и наглядны, некоторые задачи решаются точно, большинство – численно; применяется аналитический подход или ставится компьютерный эксперимент, основанный на методе Монте-Карло. Перколяционная теория изучает континуальные и решётчатые задачи от одно- до трёхмерных, а также n -мерные. Рассматриваются правильные и случайные решётки, изучаются задачи узлов, связей, а также смешанные; все задачи могут быть коррелированными. Кроме того, решаются задачи с выдавливанием, игольчатые, цветной и квантовой перколяции и др. Задачи могут иметь физический и геометрический характер или рассматриваться как вероятностные [10].

В компьютерной реализации перколяционных задач для определения места возникновения трансформированного участка – элемента будущего бесконечного кластера – используют генератор случайных чисел. Изменение концентрации таких участков – кластеров конечных размеров – заметно модифицирует свойства материала. Рост концентрации приводит к катастрофическому изменению свойств в результате качественного скачка в эволюции кластерной системы: в материале возникает перколяционный БК, характерные размеры которого сравнимы с размерами тела, корреляционная длина расходится, меняется симметрия объекта и ряд его физико-химических и прочностных

характеристик, словом, происходит структурный фазовый переход, т.н., переход второго рода [9, 10, 13].

Параметром порядка перехода является мощность БК – вероятность того, что узел принадлежит бесконечному кластеру. Критическое поведение этой величины при $x \rightarrow x_c$ ($x > x_c$) определяется соотношением $P \sim (x - x_c)^\beta$, где x_c – критическая концентрация конечных кластеров, β – индекс параметра порядка. Характерный пространственный масштаб системы задаёт длина корреляции ξ . В первом приближении ξ – это характерный размер конечных кластеров при $x < x_c$, и характерный размер пустот в БК при $x > x_c$. Критическое поведение этой величины определяется соотношением $\xi \sim \tau/\nu$, где $\tau = (x - x_c)/x_c$, ν – индекс корреляционной длины.

Результаты фазового перехода могут различаться в зависимости от структуры и свойств бесконечного кластера, занимающего промежуточное положение между микро- и макрообразованиями и, по сути, определяющего новое состояние вещества. В таких задачах одновременно изучается и кластерная система материала, и её влияние на объект в целом. Эти кластеры существенно изменяют процессы проводимости и массопереноса, определяют механическую прочность и коррозионную устойчивость, влияют на долговечность, приводят к аномальной диффузии и другим физико-химическим и механическим эффектам. Перколяционный подход позволяет со сходных позиций изучать кинетику химических реакций и деструкцию, диффузию и осмос, передачу механических напряжений, коррозию и другие явления, происходящие в матрице бесконечного кластера. Интересно отметить, что бесконечные кластеры являются проводниками и внешних воздействий, включая агрессивные, определяют, т.о. взаимодействие материала с внешней средой.

Перколяционная теория даёт возможность пересмотреть представления о распространении фронта различных процессов переноса: они оказываются «рваными», т.к. распространяющиеся по разным частям бесконечного кластера процессы удаляются от первоисточника на различные расстояния [14,15]. Причиной т.н. аномальной диффузии являются, в частности, системы трещин и внутренних поверхностей раздела [15-17], и, следовательно, наличие фрактальной поверхности и возможности додиффузионного заполнения через капилляр. Это выделяет их в самостоятельный объект перколяционного анализа и позволяет рассматривать как источник изменений свойств материала.

Перераспределяя деформации в материале, трещины эволюционируют, изменяя характерные размеры и осваивая новые масштабы, тем самым, модифицируя материал. И в этом смысле, согласно определе-

нию из [18], представляют собой самоорганизующуюся систему, в которой возможны структурные фазовые переходы.

Заключение

Когда в системе появляется непрерывное (связное) пространство – пространство магистральной трещины или внутренних границ раздела, оно придаёт телу новые, радикально иные свойства. Возникающая в каждом отдельном случае «паутина» внутренних поверхностей, безусловно, присуща данному материалу, но содержит и много случайных проявлений. Для определения характерных особенностей и параметров материала и протекающих в нём процессов необходим статистический анализ представительной выборки конкретных реализаций, образовавшихся групп и кластеров поверхностей раздела, тем более что единичное стационарное измерение часто неадекватно отражает транспортные свойства там, где надо учесть эффекты множественности масштабов.

Summary

The conception of a hierarchical cluster design of aggregates is described.

Литература

1. Змитренко Н.В., Михайлов А.П. Инерция тепла. – М.: Знание, 1982. – 62 с.
2. Хакен Г. Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. – М.: Мир, 1985. – 420 с.
3. Ферми Э. Термодинамика. – Харьков, Изд-во ХГУ, 1973. – 136 с.
4. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
5. Немировский Р. Я. Курс физики. – Киев: Наукова думка, 1974. – 352 с.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. / Теоретическая физика, т. 3. – М.: Наука, 1974. – 752 с.
7. Хакен Г. Синергетика. – М.: Мир, 1980. – 406 с.
8. Каган М.С. О системном подходе к системному подходу. / Избранные труды, т.1. – СПб.: Петрополис, 2006. – 200 с.

9. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка – М.: Мир, 1982 – 176 с.
10. Соколов И.М. Размерности и другие критические показатели в теории протекания. // УФН. – 1986. – Т. 150, вып. 2. – С. 221-255.
11. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
12. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы – М.: ИКИ, 2002. – 656 с.
13. Федер Е. Фракталы. – М.: Мир, 1991. – 254 с.
14. Войтович Д., Герега А.Н., Муссави Х., Мазур В.А. Распространение локальных криводействий во фрактальных моделях биологических объектов. // Холодильная техника и технология. – 1998. – №2. – С.34-39.
15. Выровой В.Н., Герега А.Н., Бровко И.В., Дорофеев А.В. Вариативная перколяция как метод изучения структуры материала. /Труды семинара «Структура, властивості та склад бетону». – Київ, 2007. – С. 29-36.
16. Выровой В.Н., Довгань И.В., Семёнова С.В. Особенности структурообразования и формирования свойств полимерных композиционных материалов. – Одесса, 2004. – 168 с.
17. Дорофеев В.С., Выровой В.Н. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций. – Одесса, 1998. – 165 с.
18. Хакен Г. Информация и самоорганизация – М.: Мир, 1991 – 240 с.

