

ТЕРМОДИНАМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ МОЖЛИВОСТІ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ТВЕРДІННЯ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПРИНЦИПУ ФЕРМА

асп. Левицький Д.В., кафедра хімії та екології

Науковий керівник к.т.н. доц. Семенова С.В.

Одеська державна академія будівництва та архітектури

Актуальність дослідження. Моделювання процесів тверднення в'язучих матеріалів та композитів на їх основі має велике значення як для будівельної індустрії, так і для теоретичного матеріалознавства. Розуміння механізмів структуроутворення дозволяє прогнозувати фізико-механічні властивості матеріалів, оптимізувати технологічні процеси та підвищувати якість кінцевої продукції. Одним із підходів до моделювання процесів тверднення є врахування двох основних чинників: пересичення розчину та наявності кристалографічно однорідної поверхні щодо новоутворень. Ці явища відіграють роль кофакторів, що сприяють структуроутворенню, скорочують індукційний період та усувають стадію зародження кристалів. У деяких випадках описаний принцип дозволяє моделювати процес тверднення як поширення фронту необоротного перемикання у неперервному середовищі, що аналогічно до фронту фазового переходу першого роду, коли зміна стану середовища (тверднення) локально ініціюється і поширюється під впливом вже сформованих структур. Для випадків поширення тверднення у середовищі з варіабельними умовами (перешкоди, неоднорідна структура, наповнювачі) справедливим є фізико-хімічний аналог принципу Ферма: фронт тверднення поширюється по такому шляху, щоб мінімізувати загальний час процесу, враховуючи швидкість росту у кожній точці. Це еквівалентно класичному закону Ферма для світлових променів, але тут "оптична густина" середовища відповідає локальним умовам кристалізації. Математична модель структуроутворення, що базується на принципі Ферма, в різних математичних формулюваннях, дозволяє ставити та вирішувати завдання оптимізації процесів тверднення, в їх динамічній формі. Але перед застосуванням відповідного математичного апарату слід приділити увагу обґрунтуванню відповідного методу, зокрема і термодинамічному, чому і присвячена робота.

Стан проблеми. Сучасні підходи до моделювання процесів твердіння в'язких матеріалів активно використовують принцип Ферма, який визначає найшвидший шлях поширення фронту фазового переходу. Однак, застосування цього принципу потребує термодинамічного обґрунтування, що спирається на класичні потенціали Гіббса, Гельмгольца та ентропійні функціонали [1]. У наукових роботах розглядається зв'язок між поширенням фронту кристалізації або гелеутворення та градієнтом хімічного потенціалу, що забезпечує спрямований рух фронту. Одним із найпоширеніших методів є використання варіаційного підходу, який дозволяє описати мінімізацію вільної енергії як рушійну силу фазових перетворень.

Одним із основних математичних інструментів, що використовуються для опису цих процесів, є рівняння ейконалу, яке випливає з рівняння Гамільтона-Якобі та принципу Ферма. У класичних роботах цей підхід був застосований для моделювання фронту горіння, кристалізації та росту мікроструктур у матеріалах, де важливим є розгляд кінетичних факторів, що впливають на локальну швидкість поширення фазового переходу. Зокрема, рівняння Колмогорова-Фішера [2] та моделі Аврамі-Джонсона-Меля-Колмогорова (АЖМК) [3] використовуються для опису кінетики зародкоутворення і росту, що дозволяє пов'язати швидкість фронту із концентрацією реагентів та енергетичним бар'єром переходу.

Крім того, для обґрунтування принципу Ферма у моделях твердіння використовуються методи лінійної необоротної термодинаміки [4], які враховують градієнти хімічного потенціалу та теплоутворення при фазовому переході. Це дозволяє пов'язати макроскопічні спостережувані параметри з мікроскопічними механізмами зародкоутворення та зростання. Таким чином, наявні в літературі методи базуються на поєднанні варіаційного підходу, кінетичних рівнянь та термодинамічних функціоналів, що дозволяє отримати узагальнений опис поширення фронту твердої фази в активних середовищах.

Мета роботи. Сформулювати термодинамічні і кінетичні передумови до застосування методу моделювання твердіння будівельних композитів на основі варіаційного підходу, аналогу принципу Ферма та його наслідків. Розглянути типи матеріалів, твердіння яких адекватно описується розробленими моделями.

Отримані результати. Моделювання процесів тверднення будівельних матеріалів, особливо тих, що зазнають гідратаційного тверднення (наприклад, гіпсу, цементу), має важливе значення як для фундаментальної науки про матеріали, так і для практичного впровадження ефективних будівельних

технологій. Одним із ключових аспектів таких процесів є зародження і ріст нових фаз (кристалів), що визначає кінцеву мікроструктуру та властивості матеріалу.

Формування нової фази в розчині або на поверхнях інших частинок можна розглядати в рамках термодинамічної теорії зародоутворення. Загальна зміна вільної енергії Гіббса при утворенні сферичного зародка радіусом r у перенасиченому розчині описується рівнянням [4] (1):

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma, \quad (1),$$

де ΔG_v – зміна вільної енергії на одиницю об'єму внаслідок фазового переходу, γ – міжфазна поверхнева енергія між новоутвореним кристалом і розчином.

Звідси критичний радіус зародка r_c , при якому система переходить у стан спонтанного росту, визначається як (2):

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_v}, \quad (2)$$

і відповідний енергетичний бар'єр (3):

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2}. \quad (3)$$

Це класична модель гомогенного зародження, яка показує, що для виникнення нового кристала необхідно подолати енергетичний бар'єр ΔG_c .

Однак при наявності твердої поверхні, яка є кристалографічно узгодженою з новоутворенням, механізм зародження змінюється. Якщо кристал росте на такій поверхні (гетерогенне зародження), то відповідний енергетичний бар'єр визначається модифікованим рівнянням (4):

$$\Delta G_c^{het} = \Delta G_c f(\theta), \quad (4)$$

де $f(\theta)$ — коригувальний коефіцієнт, що залежить від кута змочування θ між новою фазою та субстратом. Він визначається як (5):

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}. \quad (5)$$

Якщо поверхня ідеально узгоджена кристалографічно (тобто $\theta \rightarrow 0$ і $f(\theta) \rightarrow 0$), і енергетичний бар'єр фактично зникає. Це означає, що кристалоутворення на такій поверхні значно полегшується, а швидкість структуроутворення суттєво зростає. Таким чином, кристалографічно узгоджені поверхні діють як каталізатори структуроутворення. Це пояснює, чому в композитах на основі гіпсу або цементу домішки, що мають подібну кристалічну

структуру, пришвидшують тверднення. Особливим випадком таких домішок є частково про гідратовані зерна в'язучого, з гідратними новоутвореннями на поверхні (це є типовим в практичних умовах). Наявність частинок, покритих гідратними новоутвореннями, дозволяє повністю уникнути стадії нуклеації, оскільки енергетичний бар'єр зникає. Додавання кристалів про гідратованого матеріалу є ефективним керуючим впливом на процеси тверднення. Наприклад, добре відоме практичне використання двоводного дрібнодисперсного гіпсу для регулювання швидкості тверднення в промислових рецептурах.

Суттєва різниця в швидкості структуроутворення і росту нової фази в випадку відсутності та, відповідно, наявності кристалографічно однорідних поверхонь дозволив принципово розділити механізми зародкоутворення на гомогенне та гетерогенне, останнє власне є зростанням на вже існуючих кристалографічно узгоджених поверхнях, яке значно спрощує процес кристалізації. Одним із ключових параметрів, що визначають інтенсивність цих процесів, є критична концентрація перенасичення C_{cr} , необхідна для початку зародкоутворення.

Для утворення нових зародків необхідно, щоб концентрація розчинених іонів перевищувала рівноважну C_{sat} настільки, щоб стало можливим подолання енергетичного бар'єру. Критична концентрація зародкоутворення визначається з термодинамічних співвідношень.

Зміна енергії Гіббса при перенасиченні розчину описується рівнянням (6):

$$\Delta G_c = kT \ln \left(\frac{C}{C_{sat}} \right). \quad (6)$$

Звідси отримуємо вираз для критичної концентрації зародкоутворення C_{cr} (7):

$$C_{cr} = C_{sat} \exp \left(\frac{\Delta G_c}{kT} \right). \quad (7)$$

Цей вираз показує, що критична концентрація значно перевищує рівноважну концентрацію насичення C_{sat} та може бути у 10-100 разів вищою (залежно від температури та енергетичних параметрів системи). В той же час, якщо у системі вже є кристалографічно узгоджені поверхні (наприклад, частинки гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, покриті ідентичними гідратними новоутвореннями), то немає необхідності у подоланні енергетичного бар'єру зародкоутворення.

У цьому випадку достатньо, щоб концентрація розчину перевищувала рівноважну (8):

$$C_{cr} = C_{sat}(1 + \varepsilon), \quad (8)$$

де ε – відносне перенасичення, яке є на порядок меншим, ніж у випадку гомогенного зародкоутворення. Типові значення ε для росту кристалів на поверхнях складають 1.05 - 1.5, тобто (9):

$$C_{cr} = (1.05 \div 1.5)C_{sat}. \quad (9)$$

Це означає, що критична концентрація для росту новоутворень на кристалографічно узгодженій поверхні у 10-100 разів менша, ніж концентрація, необхідна для гомогенного зародкоутворення. Таким чином, головне припущення методів, що пропонуються – необхідність співіснування кристалографічно однорідної з новоутвореннями поверхні та пересичення, і можливість розповсюдження фронтів твердіння, вважається обґрунтованим для низки матеріалів.

Розглянемо детальний висновок та обґрунтування застосування до розглянутої системи принципу Ферма, переходу від нього до рівняння Белмана і потім до рівняння ейконалу у контексті моделювання фронту кристалізації.

Принцип Ферма свідчить, що хвильовий фронт поширюється між двома точками траєкторії, що мінімізує час проходження. У контексті кристалізації це означає, що фронт росте з деякою локальною швидкістю $v(x)$, яка залежить від його розташування в фізичному просторі. Якщо фронт в момент часу t займає положення $S(t)$, то для будь-якої траєкторії $\gamma(s)$, що з'єднує точку зародження x_0 і довільну точку x час досягнення точки x записується як (10):

$$T(x) = \inf_{\gamma} \int_{\gamma} \frac{ds}{v(x)}, \quad (10),$$

де ds – елемент довжини вздовж траєкторії, $v(x)$ – локальна швидкість поширення фронту, мінімум береться за всіма можливими траєкторіями від x_0 до x_x .

Застосовуючи принцип мінімального часу, ми приходимо до рівняння на оптимальний час досягнення точки (11):

$$\delta T = 0. \quad (11)$$

що веде до динамічного принципу Беллмана.

Принцип динамічного програмування (Беллмана) стверджує, що й відомий оптимальний функціонал (час досягнення точки x_x), його локальні збільшення

також повинні відповідати оптимальному шляху. Це призводить до наступного рівняння (12):

$$T(x) = \min_{dx} \left[T(x + dx) + \frac{|dx|}{v(x)} \right]. \quad (12)$$

Розкладаючи $T(x + dx)$ в ряд Тейлора (13):

$$T(x) + \nabla T dx + O(|dx|^2) = T(x) + \frac{|dx|}{v(x)}, \quad (13)$$

і переходячи до межі, отримуємо частковий вид рівняння Гамільтона-Якобі-Беллмана (14):

$$|\nabla T| v(x) = 1. \quad (14)$$

Аналогічний математичний апарат застосовується у геометричній оптиці, де використовується рівняння ейконалу. У геометричній оптиці ейконал $S(x)$ описує хвильовий фронт променів, а рівняння для нього має вигляд (15):

$$|\nabla S(x)| = \frac{1}{n(x)}, \quad (15)$$

де $S(x)$ – фаза хвильового фронту (аналог часу в моделі твердіння), $n(x)$ – показник заломлення (аналог зворотної швидкості фронту $1/V(x)$).

У геометричній оптиці ейконал визначає час проходження хвильового фронту, аналогічно до того, як функція Беллмана описує час досягнення точки фронтом твердіння. Взаємозв'язок дозволяє інтерпретувати швидкість кристалізації як аналог показника заломлення: області з високою швидкістю зростання аналогічні до областей з малим показником заломлення, в яких фронт поширюється швидше. Як і у разі поширення світла, траєкторія кристалізації (переміщення фронту) слідує принципу найменшого часу (оптимальності), що відповідає методу Ферма. Фронти твердіння аналогічні поверхням рівного ейконалу. Якщо зростання кристалів ізотропне, фронти являють собою сферичні поверхні. Якщо швидкість твердіння анізотропна, можливі еліпсоїдні або складніші фронти, аналогічні поширенню світла в кристалах з анізотропним показником заломлення.

Запропонована модель описує затвердіння в'язучих матеріалів як процес розповсюдження передньої частини незворотного перемикання в безперервному середовищі. Цей підхід ґрунтується на принципах кристалізації від дисперсного рішення, а математичне моделювання побудовано на рівняннях Беллмана та ейконала. Можливо оцінити застосовність цієї моделі, враховуючи її переваги та обмеження.

Серед систем, де запропонований метод моделювання є максимально ефективним – тонкодисперсні системи в'язучих матеріалів (гіпс, вапно, цемент, геополімери). У цих матеріалах твердіння відбувається через утворення нових фаз із дисперсного розчину, що добре відповідає моделі перемикання у фронтах твердіння. У цих матеріалах значна роль належить зростанню кристалів, особливо в випадку прискореного твердіння (наприклад, в умовах автоклава). Також очікуються результати застосування методів до захисних покриттів на основі силікатів або карбонатних структур.

Висновки. У роботі розглянуто термодинамічне обґрунтування методу моделювання твердіння будівельних композитів за допомогою принципу Ферма, розроблено детальний перехід від принципу Ферма до рівняння Беллмана, а також до рівняння ейконалу. Ці рівняння дозволяють описувати поширення фронту твердіння та його різноманітні трансформації у матеріалах.

Summary

The paper considers the thermodynamic justification of the method for modeling the hardening of building composites using Fermat's principle, and develops a detailed transition from Fermat's principle to the Bellman equation, as well as to the eikonal equation. These equations allow describing the propagation of the hardening front and its various transformations in materials.

ЛІТЕРАТУРА

1. Колмогоров А. Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Известия Академии наук СССР. Серия математическая. 1937. Т. 1, №3. С. 355–359.
2. Ванаг В. К. Диссипативные структуры в реакционно-диффузионных системах. Эксперимент и теория. М.: ИКИ, 2008, 300 с.
3. Вабіщевич М. О. Чисельне моделювання процесів нелінійного деформування неоднорідних просторових тіл з урахуванням появи та розповсюдження тріщини в умовах динамічного навантаження: дис. д-ра техн. наук. Київ, 2020.
4. Волков, В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник. Санкт-Петербург: Лань, 2015. 672 с.