

Для цитирования: Королев, Е.В. Некоторые аспекты проектирования составов многокомпонентных композиционных материалов [Текст] / Е.В. Королев, В.А. Смирнов, А.И. Альбакасов, А.С. Иноземцев // «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал». – Москва: ООО «ЦНТ «НаноСтроительство». 2011. №6. С. 32-43.

УДК 691-405.5, 691-405.8, 691-022.532

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ СОСТАВОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ*

Королев Е.В., Смирнов В.А., Альбакасов А.И., Иноземцев А.С.

Использование многокомпонентных материалов, широко применяемых в настоящее время в строительстве, имеет определенные технологические трудности, связанные с сильной зависимостью структуры и свойств композита от содержания компонентов и погрешностями при их дозировании (особенно при использовании наноразмерных объектов в микроколичествах). Очевидно, что при введении нового компонента количества содержащихся в смеси компонентов будут уменьшаться. Предположим, что допустимое варьирование содержания компонента, не вызывающее существенного изменения свойств, составляет Δq_i ($i=1,2,\dots,n$, n – количество компонентов), а погрешность дозирования – δq_i . Допустимо принять, что ошибки дозирования подчинены нормальному распределению. Тогда вероятность введения компонента в количестве, не выходящем за рациональные границы варьирования, равна

$$p_i = 2\Phi\left(\frac{\Delta q_i}{\delta q_i}\right),$$

где $\Phi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t e^{-x^2/2} dx$ – функция Лапласа.

Вероятность получения материала заданного состава равна

$$P = \prod_{i=1}^n p_i = 2 \prod_{i=1}^n \Phi\left(\frac{\Delta q_i}{\delta q_i}\right).$$

При $\Delta q_i/\delta q_i > 4$ вероятность получения материала заданного состава, а следовательно, и устойчивость технологического процесса к случайному варьированию рецептурных факторов близки к единице (табл.1).

Таблица 1

Зависимость P от соотношения $\Delta q_i/\delta q_i$ и состава материала

Количество	Соотношение $\Delta q_i/\delta q_i$
------------	-------------------------------------

* Печатается при поддержке государственного контракта №16.518.11.7080 от 11.08.2011

КОМПОНЕНТОВ	0,5	1	2	3	4	5
3	0,056	0,318	0,869	0,992	0,999	1,0
4	0,022	0,217	0,830	0,989	0,999	1,0
5	0,008	0,148	0,792	0,986	0,999	1,0
10	$6,78 \cdot 10^{-5}$	0,022	0,628	0,973	0,999	1,0

При $\Delta q_i/\delta q_i < 3$ состав материала оказывает существенное влияние на устойчивость технологического процесса к случайному варьированию рецептурных факторов, особенно при использовании оборудования, не позволяющего производить дозирование малых количеств компонентов ($\Delta q_i/\delta q_i < 1$). Кроме того, полученные данные показывают, что затруднительно получить качественное изделие из материала, для которого имеется сильная зависимость свойств от рецептуры (рис.1).

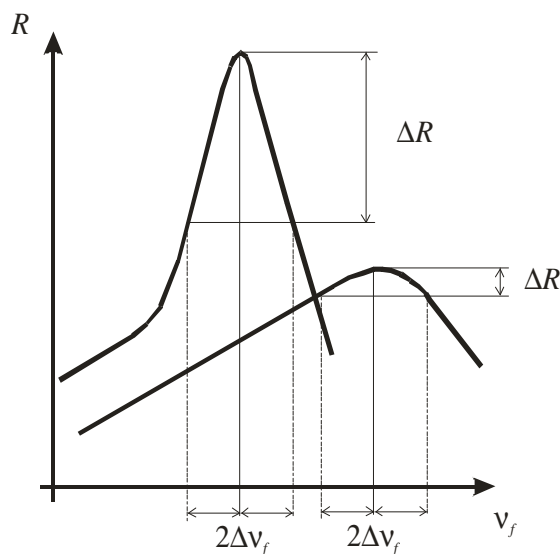


Рис. 1. Зависимость прочности от содержания дисперсной фазы

Очевидно, что указанные трудности возникают в многофазных материалах. В данном случае под фазой понимается однородная по химическому составу и физическим свойствам часть термодинамической системы, отделенная от других частей (фаз), имеющих иные свойства, границами раздела, на которых происходит изменение свойств [1]. В соответствии с правилом фаз Гиббса число фаз, сосуществующих в равновесии, не превосходит числа независимых компонентов более чем на два [2]:

$$C = K + N - F ,$$

где C – вариантность системы; K – количество компонентов; F – количество фаз; N – количество независимых переменных (принимается $N = 2$ – давление и температура).

Это означает, что при равенстве K и F система дивариантна, т.е. можно не нарушая равновесия, изменять только два параметра (например, концентрацию двух компонентов или концентрацию одного компонента и температуру). В этом случае возможности технолога по организации технологического процесса производства, устойчивого к случайному варьированию рецептуры, существ-

венно ограничены. При необходимости варьирования только концентрациями компонентов максимальное количество фаз $F_{\max} = 3$, а при необходимости изменения концентраций компонентов и одного независимого параметра – $F_{\max} = 2$, при изменении всех переменных системы (рецептуры, давления и температуры) – $F_{\max} = 1$.

Таким образом, подбор компонентов многокомпонентного материала должен обеспечивать формирование фаз, число которых значительно меньше числа компонентов ($F < K$). На практике указанное может быть реализовано посредством использования агрегативно- и седиментационно-устойчивых систем – лиофильных коллоидных растворов – и зерновых смесей, содержащих не более двух фракций с соотношением диаметров зерен $D/d > 8$ [3].

В работах В.И. Калашникова с сотр. посредством наработки и обобщения существенного объема эмпирических данных предложено решение, обеспечивающее повышение показателей эксплуатационных свойств многокомпонентных композитов [4-10]. Сущность предложенного решения заключается в формировании оптимальной топологической структуры многокомпонентного материала путем оптимизации размеров зерен дисперсной фазы определенной химической природы совместно с гиперпластификаторами.

Эмпирические данные, полученные В.И. Калашниковым, могут быть положены в основу методики проектирования составов композиционных материалов с повышенным содержанием дисперсной фазы. Количество дисперсной фазы определяет физические свойства смеси (подвижность, удобоукладываемость) и композита (эксплуатационные свойства). При этом возникает типичная оптимизационная задача, ограничениями в которой являются: получение высокоподвижной смеси ($\tau \rightarrow \tau_{\min}$ при $v_f \rightarrow v_{f,\min}$) и максимальных величин показателей эксплуатационных свойств ($F_j \rightarrow F_{j,\max}$ при $v_f \rightarrow v_{f,\max}$, здесь v_f – объемное содержание дисперсной фазы). В общем случае топологическая модель содержания дисперсной фазы может быть представлена в виде «двух-структурной модели» (рис. 2), в которой $v_{f,\min} = 0,52$ (структура I), а $v_{f,\max} = 0,74$ (структура II). Компромисс достигается при равном содержании каждой «структуры». В этом случае объемная доля дисперсной фазы будет равно $v_f = 0,63$, а дисперсионной среды – $v_m = 0,37$. Полученное соотношение фаз можно использовать для определения структурных уровней (и фаз) композита. Для этого запишем равенство:

$$v_m^k = v_l, \quad (1)$$

где v_l – первый порог перколяции ($v_l = 0,16$ [11]); k – количество структурных уровней.

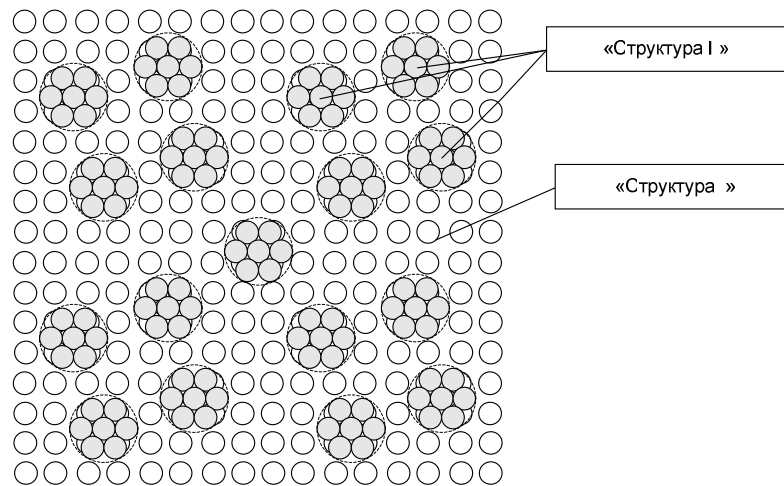


Рис. 2. «Двухструктурная модель» композита

Решение (1) дает $k=1,8$, что весьма близко к рекомендациям полиструктурной теории В.И. Соломатова [12], согласно которой проектирование композиционных материалов достаточно (с инженерной точки зрения) проводить на двух масштабных уровнях: микро- и макроуровня. При этом критерием оптимизации на микроуровне целесообразно выбрать подвижность смеси, а на макроуровне – прочность.

Требование по обеспечению максимального содержания дисперсной фазы на двух масштабных уровнях предопределяет реализацию схемы расчета состава материала, представленной на рис. 3.

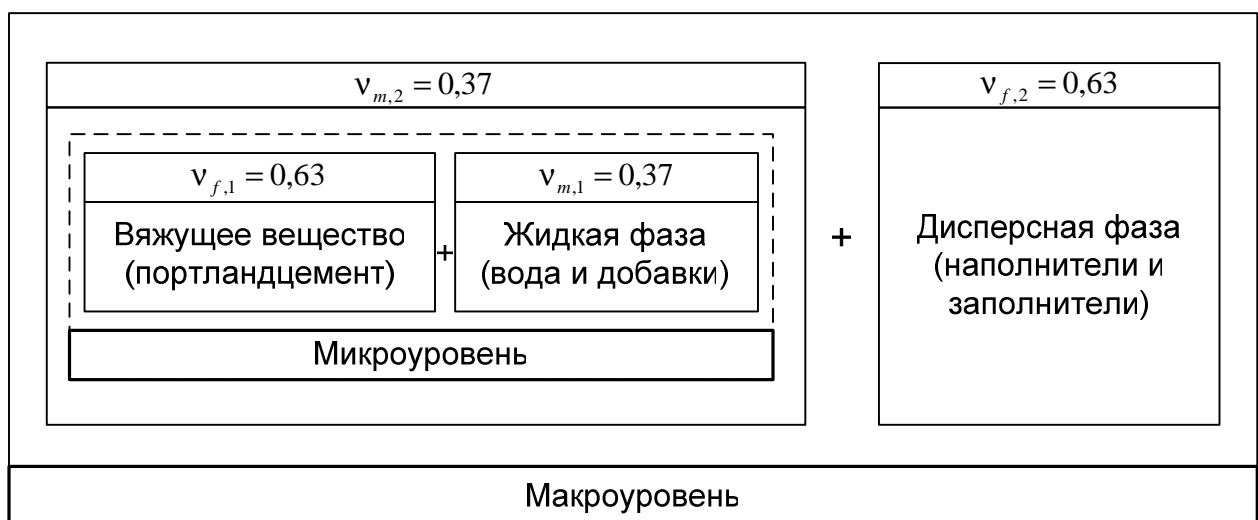


Рис. 3. Схема проектирования состава композита

Результаты расчета объемных долей компонентов, произведенные по предлагаемой схеме, приведены в табл. 2 (итерация №1).

Таблица 2

Содержание компонентов		
Наименование компонента	Объемные доли	Расход компонентов, кг/м ³

	итерация №1	итерация №2	итерация №3	по предлагаемой методике	по данным [10]
Вязущее вещество (портландцемент)	0,233	0,233	0,233	723	720
Жидкая фаза (вода с добавками)	0,137	0,219	0,219	219	220
Дисперсная фаза: - диаметр зерен D - диаметр зерен d_m - диаметр зерен d	0,630	0,548	0,548	1453	1482
			0,386	1024	1050
			0,143	378	360
			0,019	51	72

Взаимодействие воды с фильной твердой поверхностью приводит к формированию на границе раздела фаз плотного слоя воды, физические свойства (вязкость, плотность, температура замерзания и др.) которой существенно отличаются от аналогичных показателей для воды в объеме. Адсорбция воды и изменение ее свойств в тонких слоях будет оказывать влияние на объемное распределение фаз в композите. Проведем расчет изменения объема композита при наличии граничного взаимодействия. Запишем уравнение плотности композита

$$\rho = \rho_m v_m + \rho_f v_f, \quad v_m + v_f = 1,$$

где v_i и ρ_i – объемная доля и плотность компонента; индексами « m » и « f » обозначены матрица (дисперсионная среда) и дисперсная фаза.

Изменение объема композита будут равны

$$\Delta V = V - V_o, \quad V_o = \frac{M_f}{\rho_f} + \frac{M_m}{\rho_m},$$

где M_i – массы компонентов.

С учетом образования пленочной фазы запишем объем композита равным:

$$V = V_f + V_p + V_t,$$

где индексами « p » и « t » обозначены соответственно объемная и пленочная фазы дисперсионной среды.

Объем пленочной и объемной фазы выразим:

$$V_t = S_{уд} M_f h_t, \quad V_p = \frac{M_m - M_t}{\rho_m} = \frac{M_m - S_{уд} M_f h_t \rho_t}{\rho_m},$$

где h_t – толщина пленочной фазы; ρ_t – плотность пленочной фазы; $S_{уд}$ – удельная поверхности дисперсной фазы.

С учетом V_t и V_p объем композита равен

$$V = \frac{M_f}{\rho_f} + S_{уд} M_f h_t + \frac{M_m - S_{уд} M_f h_t \rho_t}{\rho_m} = V_o - S_{уд} M_f h_t \left(\frac{\rho_t - \rho_m}{\rho_m} \right),$$

а изменение объема

$$\Delta V = -S_{\text{уд}} M_f h_t \left(\frac{\rho_t - \rho_m}{\rho_m} \right) \text{ или } \left| \frac{\Delta V}{V_o} \right| = S_{\text{уд}} v_{f,0} \rho_f h_t \left(\frac{\rho_t}{\rho_m} - 1 \right).$$

При этом изменение объемной доли дисперсной фазы будет равно:

$$\frac{v_f}{v_{f,0}} = 1 - S_{\text{уд}} \rho_f h_t \left(\frac{\rho_t}{\rho_m} - 1 \right).$$

Экспериментальное определение величин $S_{\text{уд}}$, h_t и ρ_t сопряжено с определенными трудностями, поэтому в научно-технической литературе существуют различные сведения по указанным величинам даже для хорошо изученного вещества – воды. Например, в [13] на основе трехслойной модели показано, что толщина квазикристаллической воды составляет $h_b \geq 30$ нм, а в работе [14] – до 10 нм. Другой важной особенностью, влияющей на реологические свойства (подвижность) смеси, является обтекание жидкостью частиц дисперсной фазы. При этом формируется пограничный слой, толщина которого пропорциональна [15]:

$$h_g \approx \frac{l}{\sqrt{\text{Re}}},$$

где Re – число Рейнольдса; l – характерный размер тела.

Плотность связанной воды зависит от степени гидрофильности поверхности твердого тела и варьируется в очень широком диапазоне значений – от 0,73 до 3,02 г/см³ [14]. Такие же сложности возникают при определении удельной поверхности дисперсной фазы, особенно при учете ее шероховатости [16].

Для оценочных расчетов изменения v_f можно использовать упрощенную формулу

$$\frac{v_f}{v_{f,0}} = \left(1 + \frac{2}{\sqrt{\text{Re}}} \right)^3 - 1.$$

При граничном значении числа Рейнольдса (режим, соответствующий работе современных быстроходных смесителей) отношение $v_f/v_{f,0} = 0,13$. Расчеты, проведенные по данным В.И. Калашникова, дают близкие значения $v_f/v_{f,0} = 0,112$ [10].

С учетом указанного объем дисперсной фазы уменьшается, жидкой фазы увеличивается (итерация №2 табл. 2).

Для определения количества каждой фракции дисперсной фазы можно использовать геометрическую модель, представленную на рис. 4.

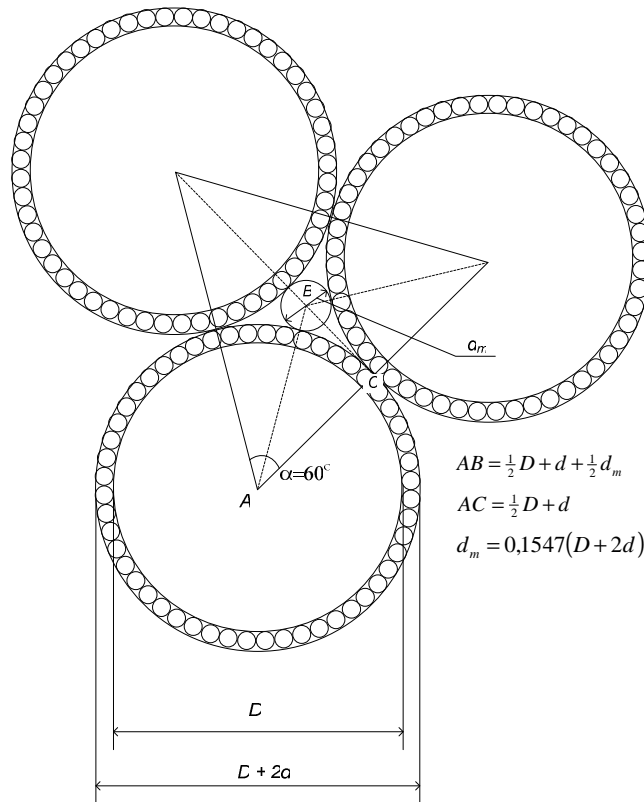


Рис. 4. Модель для расчета дисперсной фазы

Количество фракции дисперсной фазы с диаметром частиц D равно:

$$v_{f,D} = v_{f,\max} \frac{\eta_f}{\alpha},$$

где $v_{f,\max}$ – максимальное количество дисперсной фазы ($v_{f,\max} = 0,548$, табл.2); η_f – максимальная степень наполнения монодисперсными сферами ($\eta_f = 0,74$); α – коэффициент раздвижки зерен, вычисляемый [17]

$$\alpha = \left(\frac{D + 2d}{D} \right)^3.$$

При заданном значении α можно вычислить значение соотношения D/d :

$$\frac{D}{d} = \frac{2}{\sqrt[3]{\alpha - 1}}.$$

Количество фракции с диаметром частиц d равно:

$$d = (1 - \eta_f) v_{f,\max},$$

а с диаметром d_m –

$$d_m = \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \eta_f v_{f,\max}.$$

Результаты расчета, произведенного по предлагаемым формулам, представлены в табл. 2 (итерация №3, $\alpha = 1,05$). Анализ табл. 2 (итерации №3) показывает, что количества фракций с диаметром d и d_m меньше величины v_f . Преодоление указанного возможно посредством подбора дисперсной фазы, размер частиц которой не будет превышать диаметра частиц цемента. Расчет соотно-

шения D/d показывает, что оно изменяется в широких пределах: при $\alpha \in [1,05; 1,10]$ соотношение $D/d \in [60; 120]$.

Состав, спроектированный по предлагаемой методике, а также состав высокопрочного бетона, подобранный эмпирически [10], приведены в табл. 2. Сопоставление расходов компонентов указывает на хорошую сходимость результатов проектирования состава по предлагаемой методике. Особенно при учете существенного отличия габитуса зерен дисперсной фазы от сферической формы, так как известно, что число Ньютона для фигур неправильной формы ($12 < K_N < 26$ [18]) больше K_N для сфер ($K_N = 12$).

Литература

1. Современный энциклопедический словарь – М.: Изд. «Большая Российская Энциклопедия», 1997. – 1686 с.
2. Древинг В.П. Правила фаз. – М.: Изд-во Моск-го ун-та, 1954. – 172 с.
3. Королев Е.В., Баженов Ю.М., Альбакасов А.И. Радиационно-защитные и химически стойкие серные строительные материалы. – Пенза–Оренбург: ИПК ОГУ, 2010. – 364 с.
4. Калашников В.И. Основные принципы создания высокопрочных и особо высокопрочных бетонов // Популярное бетоноведение. – 2008. – №3. – С. 102-107
5. Калашников В.И. Через рациональную технологию – в будущее бетонов // Технологии бетонов. – 2007. – №5. – С. 8-10.
6. Калашников В.И. Через рациональную технологию – в будущее бетонов // Технологии бетонов. – 2007. – №6. – С. 8-11.
7. Калашников В.И. Через рациональную технологию – в будущее бетонов // Технологии бетонов. – 2008. – №1. – С. 22-26.
8. Калашников В.И. Терминология науки о бетоне нового поколения // Строительные материалы. – 2011. – №3. – С. 103-106.
9. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. – 368 с.
10. Ананьев С.В. Состав, топологическая структура и реотехнологические свойства реологических матриц для производства бетонов нового поколения / Автореф. дисс. канд. техн. наук. – Пенза: ПГУАС, 2011. – 18 с.
11. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композиционных материалов. – Липецк: НПО ОРИУС, 1994. – 152 с.
12. Соломатов В.И. Элементы общей теории композиционных строительных материалов. / Материалы юбилейной конференции – М.: МИИТ, 2001 – с. 41-56.
13. Карнаков В.А., Ежова Я.В., Марчук С.Д., Донской В.И., Щербаченко Л.А. Аномальные свойства адсорбированных пленок воды в слоистых минералах // Физика твердого тела. – 2006. – Том 48. – Вып. 11. – С. 1946-1948.

14. Макеева Т.Г. Определение плотности связанной воды дисперсных грунтов прямыми и косвенными методами // Естественные и технические науки. – 2010. – №5. – С. 149-167.

15. Большая советская энциклопедия [Электронный ресурс] // URL: <http://bse.sci-lib.com/article090198.html> (доступ 01.10.2011)

16. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингалев П.Г., Фурман Д.Б. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.

17. Королев Е.В., Баженов Ю.М., Альбакасов А.И. Радиационно-защитные и химически стойкие серные строительные материалы – Пенза, Оренбург: ИПК ОГУ, 2010. – 364 с.

18. Яглом И.М. Проблема тринадцати шаров – Киев: «Вища школа», 1975. – 84 с.