

УДК 536.21

*Кери В.Я., канд. техн. наук, профессор,
Колесников А.В., ст. преп., Фоц А.В., канд. техн. наук,
ассистент,
Одесская государственная академия строительства и
архитектуры, г. Одесса, Украина*

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МАТЕРИАЛАХ СЛОЖНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ И ИХ ОПТИМИЗАЦИЯ

В настоящее время одним из быстро развивающихся направлений строительного материаловедения является конструирование композитных материалов различного назначения на основе вяжущих с известными свойствами, в качестве которых часто выступают гипсовые и ангидритовые вяжущие. Особый интерес представляют композиты, выполняющие энергосберегающую функцию. Одним из видов таких материалов являются теплоизоляционные краски и штукатурные покрытия на основе гипсо-полимерных смесей и гипсоцементнопуццолановых вяжущих с добавлением наполнителей, обладающих низкой теплопроводностью – полимерных гранулы микросфер (ценосфер). Для удовлетворения совокупности требований – высокой прочности и устойчивости структуры, способности к адгезии к основе, влаго- и морозоустойчивости в сочетании с основным свойством – низкой теплопроводностью необходимо осуществить комплексную оптимизацию материала, включающую два основных взаимосвязанных этапа:

1. Выбор оптимального состава композита.
2. Оптимизация технологического режима приготовления смеси и ее формования.

Конструирование соответствующего композиционного материала может быть проведено на эмпирической основе с привлечением ряда инженерных подходов, основанных, например, на регрессионном моделировании. Предварительное теоретическое рассмотрение проблемы приводит к уменьшению числа необходимых экспериментов и уменьшению их трудоемкости, а также позволяет выработать технологические рекомендации. Это и является основной целью настоящей работы.

Рассмотрим каждый отдельный компонент смеси как состоящий из индивидуальных частиц. Для случая одинаковых частиц сферической формы вероятно наличие плотной упаковки с плотностью

$$\rho_v = \frac{V_{part}}{V_{summ}} = \frac{\pi}{\sqrt{18}} \quad (1)$$

Здесь в числителе – объем частиц, в знаменателе – насыпной (суммарный) объем. Плотная упаковка представляет собой кубическую гранецентрированную решетку, ячейка которой содержит 13 сфер. Если для компонент адекватна модель плотной упаковки, максимальная концентрация частиц достигает

$$C_{max} = \frac{13}{4\sqrt{2}} = \frac{13}{\sqrt{18}} \quad (2)$$

В рассматриваемой смеси концентрация частиц индивидуальных компонент меньше. Частицы разных компонент формируют друг с другом адгезионные контакты, частицы одного компонента – когезионные. Газообразный компонент (воздух) также входит в рассмотрение, это

необходимо для представлений о внутренних границах раздела, порах и пустотах. Запишем формулу для дифференциала свободной энергии Гиббса системы

$$dG = -S dt + V dp + \sum_l \gamma_l d\Omega_l + \sum_k \mu_k dn_k + \dots \quad (3)$$

При постоянной температуре, давлении, отсутствии химических реакций и однородности материала в правой части остается слагаемое dG_s

$$dG_s = \sum_l \gamma_l d\Omega_l \quad (4),$$

соответствующее дифференциалу поверхностной энергии Гиббса, где γ_l – удельные поверхностные энергии, а $d\Omega_l$ площадь адгезионных контактов. Суммирование происходит по адгезионным контактам каждого вида (включая также и воздушный). Всего слагаемых $n(n+1)/2$. Заметим, что соответствующие площади контактов можно рассматривать как элементы симметричной матрицы (5):

$$\Omega = \begin{bmatrix} \Omega_{11} & \Omega_{12} & \dots & \Omega_{1n} \\ \Omega_{21} & \Omega_{22} & \dots & \Omega_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Omega_{n1} & \Omega_{n2} & \dots & \Omega_{nn} \end{bmatrix} \quad (5)$$

Матрица W задает структуру материала, она может быть рассмотрена как матрица смежности (взвешенного) структурного графа $St(V,E)$. Так, для рассматриваемого теплоизолирующего материала [1] может быть составлен (полный) структурный граф (Рис.1)

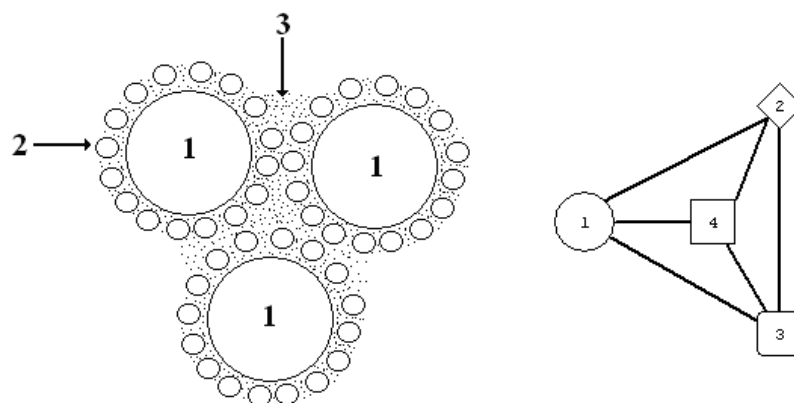


Рисунок 1. Структура теплоизолирующего материала и его структурный граф:
 1 – структурообразующие частицы, 2 – теплоизолирующий наполнитель,
 3 – минеральное связующее на основе гипса, 4 – полимерная добавка
 (изображена только на графе)

Отображение структуры материала в виде графа является удобной промежуточной стадией для составления оптимизационных задач.

В состоянии адгезионного равновесия (4) равно 0 и поверхностная энергия Гиббса минимальна

$$\sum_l \gamma_l \Omega_l = \min \quad (6)$$

Минимум (6) необходимо искать при условии постоянства суммарных площадей поверхностей

контактов для каждого компонента – сумма элементов столбцов и строк матрицы W постоянна

$$\sum_j \Omega_{ij} = \Omega_i = const \quad (7)$$

Выражения (6) и (7) аналогичны принципу Гиббса-Кюри-Вульфа для кристаллических тел [2]. В результате решения этой экстремальной задачи можно найти равновесные значения Ω_i^0 .

Любой материал, тем более быстросхватывающийся, подобный рассматриваемому, ни в какой степени нельзя считать равновесной системой, для него характерна последовательность метастабильных состояний с глубокими локальными минимумами свободной энергии. В связи с этим необходимо рассматривать отклонения от адгезионного равновесия, определяемого (6,7). Определим степень отклонения от адгезионного равновесия как

$$\omega_i = \Omega_i - \Omega_i^0 \quad (8)$$

Рассмотрим вначале адиабатически изолированную систему. При небольших отклонениях от равновесия для отклонения энтропии будем иметь

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{n(n+1)/2} S_{ik} \omega_i \omega_k \leq 0, S_{ik} = S_{ki} \quad (9)$$

Производство энтропии будет равно:

$$\dot{S} = - \sum_{i,k=1}^{n(n+1)/2} S_{ik} \dot{\omega}_i \omega_k = \sum_i X_i \dot{\omega}_i \quad (10)$$

Таким образом, для термодинамических потоков и сил в данном случае справедливо

$$J_i^s = \dot{\omega}_i; \quad X_i^s = \frac{\partial \Delta S}{\partial \omega_i} = - \sum_k S_{ik} \omega_k \quad (11)$$

Для адиабатически изолированной системы справедливы частные случаи термодинамических вариационных принципов, и, в частности, локального принципа наименьшего рассеяния энергии в форме Онзагера-Дьярмати

$$O^{ad}(\omega, \dot{\omega}) = \left\{ \dot{S}(\omega, \dot{\omega}) - [\Psi(X, X) + \Phi(\dot{\omega}, \dot{\omega})] \right\} = \max \quad (12)$$

где Ψ и Φ – диссипативные потенциальные функции вида

$$\Psi(X, X) = \frac{1}{2} \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k; \quad \Phi(\dot{\omega}, \dot{\omega}) = \frac{1}{2} \sum_{i,k} R_{ik} \dot{\omega}_i \dot{\omega}_k \quad (13)$$

Конститутивные линейные кинетические уравнения запишутся в виде

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_i &= \sum_k L_{ik} X_k \\ X_i &= \sum_k R_{ik} \dot{\omega}_k \end{aligned} \quad (14)$$

Они описывают типичный релаксационный процесс. Таким образом, исходя из рассмотренных позиций материал – типичная «стареющая» система, у которой продукция энтропии со временем уменьшается и наблюдается медленное, вследствие высоких вязкостей, приближение к равновесию. Нарушения этого общего хода термодинамических зависимостей может быть обусловлено, в частности, процессами трещинообразования и разрушения. Интересно отметить, что эти выводы гармонируют с теорией Пригожина-Виама, развитой для живых систем, органов и тканей [3].

В более сложных случаях указанные потоки и силы наравне с другими, обусловленными, например, химическими реакциями в материале, входят в выражение для производства энтропии и диссипативных функций.

Представление о релаксационных процессах в вязких материалах позволяет оценить их качественные характеристики. Эти представления могут быть, в частности, выражены в виде некоторого функционала качества, максимизация либо минимизация которого является целью управляющего воздействия. Таких критериев может быть несколько, согласно исходному целевому назначению материала. Когда такой функционал один, речь идет об оптимизации или оптимальном управлении, если несколько – о многокритериальной оптимизации и теории игр [4].

Один из методов оптимизации процесса структурообразования состоит в следующем. В момент затворения вязущего теста наблюдается рост энтропии за счет происходящих физико-химических процессов, в основном за счет реакции гидратации вязущего и сольватации ионов, температура смеси повышается. Значительной становится структурная вязкость, вклад кулоновского трения уменьшается, и вязущее тесто за несколько стадий схватывания, включающих образование конденсационной и конденсационно-кристаллизационной структуры, оказывается вблизи одного из локальных минимумов термодинамического потенциала, соответствующего неравновесному метастабильному состоянию с длительным временем жизни.

Задача управления в таком случае может трактоваться следующим образом: необходимо за контролируемый период схватывания t перевести систему в состояние, близкое к равновесному, при котором скорость роста энтропии s минимальна. Энергия внутренних напряжений будет в таком случае рассеяна за счет теплового движения молекул, а не благодаря частичному разрушению структуры материала. Процесс структурообразования с позиций термодинамики показан на рис. 2.

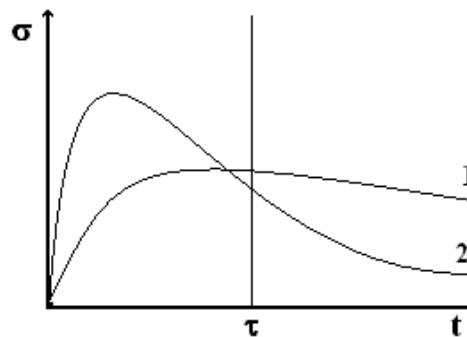


Рисунок 2 - Кривые изменения роста энтропии во времени:
1- исходная , 2 - оптимизированная системы

Вариационное условие для неконсервативных систем можно записать в виде

$$\int_{t_0}^t [\delta L + \sum_{i=1}^n Q_i \delta q_i] dt = 0 \quad (15)$$

Здесь $L = T - U$ – функция Лагранжа, $T = \frac{1}{2} \sum_{i,k} a_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k$ – кинетическая энергия, которой в вязких средах во многих случаях можно пренебречь, $U(q, u, p(t))$ – потенциальная энергия (векторная запись), зависящая от двух групп параметров – \mathbf{u} и \mathbf{p} . $Q(\dot{q}, q, u, p(t))$ – диссипативная функция, в общем случае нелинейно зависящая от скоростей. Набор параметров $\mathbf{p}(t)$ является фиксированной функцией времени. Он определяет зависимость потенциальной энергии и диссипативной функции от процессов структурообразования. Другой набор параметров \mathbf{u} является управлением, задаваемым извне. Виртуальная работа диссипативных сил равна:

$$\delta W = \sum_{i=1}^n Q_i \delta q_i \quad (16)$$

Рассмотренное выше позволяет сформулировать принцип оптимизации этой величины следующим образом:

$$\int_{t_0}^{t_0+\tau} \sum_{i=1}^n Q_i \delta q_i dt = \max \quad (17)$$

Применительно к непрерывной среде этот принцип запишется как

$$\int_V \int_{t_0}^{t_0+\tau} \sum_{i=1}^n Q_i \delta q_i dt dV = \max \quad (18)$$

Рассмотренный принцип оптимальности может быть использован двумя способами:

1. Выбор и фиксация \mathbf{u} . Задача оптимизации интегралов (17,18).
2. Оптимальное управление \mathbf{u} с помощью одного из классических методов, например, методом динамического программирования

Это позволит осуществить рассмотренную выше термодинамическую концепцию оптимизации.

Возвращаясь к исходному материалу, необходимо на основании построенной выше теории сделать следующие выводы:

- Необходим подбор матричного материала, обеспечивающего высокую прочность и устойчивость. Вероятным кандидатом здесь оказываются ГЦПВ и гипсо-полимерные смеси.
- Выбор материала и добавок необходимо осуществлять с учетом их способности к взаимной адгезии и когезии (коэффициенты g в (4)). Для повышения внутренней адгезионной прочности материала предполагается использовать полимерную добавку в виде латекса на основе карбоцепных полимеров (бутадиен-стирол-акрил) совместно с пластификатором.
- Оптимизация процессов формирования вяжущего теста состоит в предотвращении возникновений метастабильных состояний. Этого можно достичь несколькими способами:
 - Физические процессы, характерные для начала схватывания, могут стать более продолжительными за счет внесения соответствующих пластифицирующих добавок (С-3, ГКЖ).
 - Метастабильные структуры можно разрушать физическим воздействием – применением ультразвука или вибрационной обработкой схватывающегося материала. Здесь будет наблюдаться аналогия с методами идеального намагничивания ферромагнетиков.
 - Особенно эффективными представляются модулированные периодические вибрационные или звуковые воздействия с уменьшающейся амплитудой и широкополосные шумоподобные сигналы. Приложение воздействий такого вида к твердеющему вяжущему любой природы способствует переходу системы в область глобального минимума потенциальной функции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Керш В.Я., Колесников А.В., Керш Д.В. Изучение теплофизических свойств многокомпонентных материалов методом аналогий. Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури, вип. 47, частина 1, 2012, с. 129-134
2. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов, М., изд. Иностранной литературы, 1961, 209 с.
3. Николаев Л. А. Основы физической химии биологических процессов, М., «Высшая школа», 1976, 261 с.
4. Керш В.Я., Колесников А.В. Применение элементов теории игр в оптимизационных задачах проектирования теплоизоляционных материалов. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Енергоефективні технології в міському будівництві та господарстві», Одеса, 2013. - С. 127-133.