

ВЫБОР МОДЕЛЬНОГО ОБЪЕКТА ДЛЯ СИСТЕМНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ**Довгань И.В., Колесников А.В., Семенова С.В., Шарыгин В.Н.***Одесская государственная академия строительства и архитектуры,
Одесса*

В современном материаловедении строительные материалы представляются как сложноорганизованные структурированные неравновесные дисперсные системы. Структура таких материалов достаточно долго описывалась с помощью метода усреднения [1], при этом часть результатов вполне соответствовала экспериментальным данным. Однако современные исследования материальных систем выявили новые структурно-механические и физико-химические свойства, не укладывающиеся в представление о материале как о сплошной среде. Более того, среди набора математических моделей и представлений строго подходящих для новых фактов не находится. Поэтому при исследовании поведения таких систем преобладает вербальное описание

Для описания поведения таких систем продуктивным можно считать применение принципов теории самоорганизации, а также общей теории систем [2]. Внедрение этих новых методов синтеза знаний и трансформация самого материаловедения была бы ускорена, если бы на ряде модельных объектов удалось продемонстрировать их мощь и полезность. С этой целью необходимо подобрать объекты – материалы, богатство поведения и свойств которых было бы согласовано с широкими возможностями рассматриваемых методов. Осуществлению такого выбора и его обоснованию посвящена данная работа.

Один из взглядов на общую теорию систем состоит в том, что она представляет собой более конкретное воплощение диалектики [3]. В теории систем любой объект представим в своеобразном координатном пространстве, каждая ось которого соответствует диалектической паре (ДП). Рассматриваемая система или подход при этом представляет собой компромисс, а порой – интересный синтез и дополняет пары до триад. Диалектическая теория систем по необходимости явно либо скрыто является тернарной, триадной.

Рассмотрим же некоторые важные диалектические пары в проекции на науку о материалах вместе с возможностью их разрешения в соответствующие триады:

1. ДП «часть-целое». Такая пара определяется компромиссом при установлении границы между системой и окружающей средой, т.е. посредством задания поверхности, ограничивающей систему. Эта поверхность обеспечивает также все виды взаимодействий со средой. Так, вяжущий материал, учитывая его целевое назначение (функционирование в конструкции), может быть рассмотрен как открытая иерархическая система со своими масштабными уровнями, на каждом из них вопрос о границе раздела обладает своими особыми аспектами. На микроуровне вяжущий материал, например, гипсовый камень, представляет собой поликристаллическое тело, включающее также мелкокристаллическую составляющую [4], в которой кристаллы неправильной формы связаны в сетчатую кристаллизационную структуру. Структура эта часто имеет характер перколяционного кластера [5] и ее границы совпадают с поверхностями исследуемого образца. При исследовании подобных структур задача о границе раздела решается методом построения клеточного разбиения трехмерного пространства и подсчета клеточных характеристик, переходящих в пределе в размерностные. В этом случае естественным образом учитываются поверхностные, линейные и точечные особенности, входящие в систему. С макроскопической точки зрения, материал следует рассматривать в эксплуатационных условиях – как элемент конструкции [2] либо с помощью фиксации граничных условий на поверхности раздела.

2. ДП «непрерывное-дискретное». Для всех материальных образований от молекул до организмов по разным причинам проявляется универсальная особенность – тенденция к группировке в пространстве с образованием структур, а также во времени, образуя согласованные темпоритмы и синхронизируясь. Образующиеся пространственно-временные структуры обладают способностью взаимодействуя друг с другом образовывать сверхструктуру. В итоге приходим к концепции о фраткалоподобном устройстве окружающего мира. Для материальных систем эта диалектическая пара будет одной из наиболее существенных. Для разных пространственных масштабов механизмы образования структур будут различаться, однако и здесь справедливыми остаются соображения подобия.

Так, для исследования процесса гидратации, происходящего одновременно со структурообразованием в вяжущем тесте на основе гипса чрезвычайно важно состояние приповерхностных слоев кристаллов исходного вяжущего $\text{CuSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Это один из факторов, определяющих дальнейший ход процесса – преобладание топохимических процессов гидратации, в результате которого вероятно образование мелкокристаллического продукта либо пути связанного с растворением вяжущего, переносом ионов через слой насыщенного раствора, зародышеобразованием и рекристаллизацией по Ле-Шателье-Ребиндеру [6]. Здесь, как и в процессе взаимодействия вяжущего с поверхностно-активными добавками, важен молекулярный уровень организации структур.

Следующий по масштабу уровень структурообразующих процессов непосредственно связан с образованием

зародышей новой фазы из пересыщенного раствора и их росту [7]. В большей части математических моделей не учитывается структура зародышей и рассматривает эволюцию распределения зародышей по числу включенных в них атомов n , $n \gg 1$. При этом на каждом этапе присоединение к зародышу новых атомов связано с флуктуационным прохождением большого числа промежуточных состояний – “активных комплексов”, каждому из которых соответствуют различные максимумы свободной энергии ΔF . Рассмотрение структур этого типа проводится с помощью теории процессов Маркова, при этом учитывается возможность перехода в ближайшее промежуточное состояние. Адекватным аппаратом являются уравнения Колмогорова. Для числа зародышей $Z(n,t)$, содержащих n атомов к моменту времени t имеем (1):

$$\frac{\partial Z(n,t)}{\partial t} = -Z(n,t)[P_+(n)+P_-(n)] + Z(n-1,t)P_+(n-1) + Z(n+1,t)P_-(n+1). \quad (1)$$

Здесь $P_+(n)$ и $P_-(n)$ – вероятности присоединения и отделения атома для зародыша с размером n . Пренебрежение в (1) членами выше второго порядка малости позволяет перейти к диффузионному процессу и уравнению Фоккера–Планка (2):

$$\frac{\partial Z(n,t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} \{ [P_-(n) + P_+(n)] Z(n,t) \} + \frac{\partial}{\partial n} \{ [P_-(n) - P_+(n)] Z(n,t) \}. \quad (2)$$

Если предположить, что промежуточные состояния равновесны с раствором (малое число образующихся зародышей), возникает принцип детального равновесия (3):

$$\begin{aligned} b(n)P_+(n) &= b(n+1)P_-(n+1) \\ b(n)P_-(n) &= b(n+1)P_+(n+1) \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $b(n)$ – функция равновесного распределения (4):

$$b(n) = N \exp \left\{ -\frac{\Delta F(n)}{kT} \right\} \quad (4)$$

Из (1) и (3) в приближении (5):

$$\frac{\partial P_{\pm}(n)}{\partial n} \ll P_{\pm}(n) \quad (5)$$

можно вывести уравнение Зельдовича (6)[8]:

$$\frac{\partial Z(n,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left[P_+(n) b(n) \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{Z(n,t)}{b(n)} \right) \right] \quad (6)$$

Метод переходного состояния для вероятностей присоединения и удаления атома $P_{\pm}(n)$ дает приближение (7):

$$P_{\pm}(n) = \tilde{n} \omega \exp \left\{ -\frac{U}{kT} \mp \frac{1}{2kT} \frac{d\Delta F}{dn} \right\} \quad (7)$$

Здесь \tilde{n} – число атомов у поверхности зародыша, ω – частота колебаний у поверхности зародыша, U – средняя высота активационного максимума,

При некотором размере n^* свободная энергия достигает максимума (8), это – критический размер зародыша.

$$\left. \frac{d\Delta F(n)}{dn} \right|_{n^*} = 0 \quad (8)$$

Так как энергия активации $U \gg kT$, то почти все зародыши, достигшие $n=n^*$, будут реализоваться в центры новой фазы. Благодаря этому же соотношению каждый такой зародыш можно рассматривать как притягивающий центр, пространственный аттрактор для ионов.

Одна из существенных эвристических аналогий, которая справедлива для дисперсных систем, это аналогия “атом - коллоидная частица”. Она позволяет переносить с надлежащей коррекцией подходы и методы описания между различными по масштабам структурными уровнями. В частности, на следующей стадии роста наблюдается образование групп частиц – кластеров и групп кластеров и формирование иерархической структуры материала [2]. Она принципиально отличается от структуры кристаллических тел, упорядочение здесь носит вероятностно-статистический характер и модель плотной упаковки и постоянного координационного числа кластерообразующей частицы представляется частной. Кластеры и их группы образуют плохо упорядоченную систему, более характерную для жидкости (ближний порядок), отсюда необходимость статистического описания. Для их образования в целом будет справедливым подход (1,2). Важно учесть, что они, как и формирующиеся зародыши для ионов, представляют собой пространственные “ловушки”, притягивающие множества для коллоидных частиц.

Образование коагуляционной структуры связано с взаимодействием коллоидных частиц. Оно осуществляется благодаря набору сил различно природы – дисперсионного, диполь-дипольного, электростатического, связанного с взаимовлияния двойных слоев, взаимодействия за счет структурно-механического барьера, формируемого, в частности, поверхностными слоями адсорбированных частиц. В итоге сумма (9)

$$U(r) = \sum_i U_i(r) = U_{дискр}(r) + U_{электрост}(r) + U_{см-мех}(r) + \dots \quad (9)$$

обеспечивает сложный характер взаимодействия коллоидных частиц. Одним из модельных приближений может быть отказ от рассмотрения конкретных видов вкладов в потенциальную энергию либо упрощенные предположения о них. В простейшем случае можно учесть единственную качественную особенность и заменить рассматриваемый потенциал (9) модельным – “гребенкой” или суммой синусоид. Такой метод оказывается полезным при изучении пространственной структуры белков [9]. Динамику взаимодействия частиц при коагуляционном структурообразовании тогда можно рассмотреть методом Крамерса или Ланжевена [10].

Коагуляционные и кристаллизационные кластеры на следующих этапах формируют перколяционную иерархическую структуру, благодаря чему система подвергается схватыванию и в итоге формирует камневидное тело.

Таким образом, взаимодействие и взаимный переход между дискретным (пространственными структурами) и непрерывным (распределением частиц вязущего) характерен для всех стадий структурообразования. Такой же вывод будет справедлив и для нерассмотренных здесь процессов разрушения структур.

3. ДП “случайность-необходимость”. В любой системе многих частиц имеются взаимодействия, которые возможно достаточно условно разделить на детерминированные и стохастические, и их дальнейшее исследование вести разными методами, включая и комбинированный. В ряде случаев такое деление обусловлено физическими причинами, примером которых является существенное различие масс молекул раствора и броуновской частицы. Вероятностное описание оправдано и в случае неустойчивых хаотических динамических режимов, для соответствующих систем (детерминированной природы!) становится возможным указать уравнения, подобные диффузионным. Часто выделение стохастической части определяется субъективно по степени трудности исследования. Случайность следует признать непознанной необходимостью, а необходимость – распространенным механизмом порождения случайности.

Все эти взаимные переходы можно пронаблюдать на примере структурообразования в материалах. Один из наиболее продуктивных путей рассмотрения данной ДП опирается на теорию информации.

Понятие информации предполагает выбор одного или нескольких вариантов из многих и запоминание сделанного выбора. Выбор может осуществляться в результате действия сторонних сил (рецепция информации) либо из-за неустойчивого поведения системы (возникновение новой информации). Процесс образования структур возможно рассмотреть как динамику информационной системы. Она должна включать взаимодействия, обеспечивающие любой структурообразующей частице возможность перехода между областями влияния N устойчивых состояний с последующим притяжением к одному из них. Тогда максимум информации (информационная емкость), который система может рецептировать, составляет (10)

$$I_{max} = \log_2 N \quad (10)$$

С другой стороны, в системе имеются частицы, для которых возможно определить термодинамическую вероятность W , включающую значения их координат и импульсов. Определение физической энтропии в битах \tilde{S} через W соответствует также микроинформация $\Gamma^{mic}(11)$ [11]

$$I_{max}^{mic} = \tilde{S}_{max} = \log_2 W \quad (11)$$

Для микроинформации выполняется принцип Бриллюэна эквивалентности информации и физической энтропии (12)

$$I^{mic} + \tilde{S} = I_{max}^{mic} = \tilde{S}_{max} = \log_2 W \quad (12)$$

Число устойчивых состояний N , как правило, гораздо меньше W . Для рецепции информации (10) необходимо произвести работу, за счет которой система перейдет в одно из устойчивых состояний. При этом часть энергии потеряется в процессе диссипации, а физическая энтропия \tilde{S} увеличится на величину, превышающую количество полученной информации. Благодаря диссипативным свойствам происходит переход к устойчивым состояниям, время жизни которого τ определяется высотой потенциального барьера между ними (13)

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp \frac{U}{kT} \quad (13).$$

Обратим внимание на то, что в процессе структурообразования зародыши новой фазы и растущие кластеры обеспечивают существование пространственных устойчивых состояний можно оценить суммой (14)

$$N(t) = \sum_{n^*}^{n^{max}} Z(n,t) \quad (14)$$

Грубая оценка дает также (15)

$$N_{max} = \frac{N_{am}}{n^*} \quad (15)$$

Здесь $N_{ат}$ – число подвижных атомов, участвующих в росте зародыша. Такое приближение возможно, так как начиная с $n=n^*$ процесс можно считать необратимым, $U \gg kT$.

Таким образом, процесс образования зародышевой структуры и дальнейшей стадии роста можно толковать как своеобразную рецепцию информации, превращение части микроинформации (11,12) в (макро)информацию (10). При этом за счет диссипации энергии взаимодействия возрастает физическая энтропия, а центры новой фазы соответствуют устойчивым состояниям. Подобный вывод касается многих фазовых переходов, сопровождающихся кристаллизацией. При структурообразовании кластерных систем в качестве “атомов” рассматриваются коллоидные частицы, взаимодействующие с помощью суммарного потенциала (9), а растущий кластер также может быть признан своеобразным пространственным устойчивым состоянием.

Для нескольких масштабных уровней удается наблюдать закономерности взаимодействия и взаимной трансформации, характерные для данной ДП.

Существуют и другие ДП, играющие роль осей координат при исследовании систем. Среди них отметим ДП “существенное - несущественное”, “статика - динамика”, “инерционность изменчивость”. Все они были неявно затронуты при рассмотрении выбранных ДП.

Выводы

В свете изложенного критерием выбора модельной задачи должен быть признан принцип адекватности: по каждой из рассмотренных системных координат сложность объекта должна соответствовать охватываемой сложности метода изучения, причем дополнительным ограничением является целевая установка. Наибольший интерес для нас представляют рассмотренные “оси”. Для изучения аспекта структурообразования представляется желательным уменьшить сложность по другим направлениям. В частности, подбор вяжущего материала может вестись так, чтобы уменьшить сложность и многообразие чисто химических процессов (гидратация). Такими материалами являются мономинеральные вяжущие. Одним из возможных вариантов модельной системы для рассматриваемого направления являются гипсовые вяжущие и, в частности, непосредственно гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. Процессы схватывания этого материала проходят через различные стадии структурообразования, описать которые возможно методами теории систем

SUMMARY

We considered the general wide issues in the study of building materials. The method of dialectical pairs that play a role of system axes is proposed for this purpose. Involvement of systems theory allowed to make a choice on the basis of the adequacy principle that is optimal for studying the formation and destruction of material structure.

Литература

1. Волков С. Д. «Статистическая теория прочности», М., Машгиз, 1960, 175 с.
2. Выровой В. Н., Дорофеев В. С., Суханов В. Г. «Композиционные строительные материалы и конструкции», Одесса, 2011, 168 с.
3. Пешель М. «Моделирование сложных сигналов и систем», М., «Мир», 1981, 300 с.
4. Бутт Ю. М., Сычев М.М., Тимашев В.В. «Химическая технология вяжущих материалов», М., «Высшая школа», 1980, 472 с.
5. Герега А. Н. «Генезис структури і властивостей будівельних композитних матеріалів. Комп'ютерне моделювання», автореф. дисс. док. тех. наук, Одесса, 2011.
6. Круглицкий Н. Н. «Основы физико-химической механики», ч.1, Киев, 1975, «Высшая школа», 268 с.
7. Герасименко В. С., Любов Б. Я. «К теории нестационарного роста кристаллов»/ В сб. «Механизмы и кинетика кристаллизации», Минск, «Наука и техника», 1969, ст. 80-95.
8. Зельдович Я. Б., ЖЭТФ, 12, 525, 1942.
9. Рубин А. Б., «Биофизика», М., «Высшая школа», 1987, т.1, 289 с.

10. Довгань И.В., Колесников А.В., Семенова С.В. Методы описания процессов коагуляции и структурообразования в строительных вяжущих материалах. Вестник ОГАСА №38, Одесса, 2010, С.230-235.
11. Романовский Ю. М., Степанов Н. В., Чернавский Д. С. «Математическая биофизика», М., «Наука», 1984, 304 с.