

ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН

ДИЗАЙН
НАНОТЕХНОЛОГИИ
И МЕТАХИМИИ
В НАУКЕ И
РЕФЛЕКСИИ
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ



Chem.Lab.NCD
Новосибирск 2010

Физико - химическая модель механики

в нанотехнологии композиционных

зернистых сред.¹

(Редакция: К 70-лет ию со дня рождения проф. Кутюлина С.А.)

С.А.Кутюлин,

профессор, доктор химических наук,

академик МАН ЦНЗ и РАТ.

Кафедра «Химия»

Сибирского Государственного университета

пути сообщения, Новосибирск, Россия

РЕФЕРАТ: Физико-химическая модель механики как нанотехнологии композиционных зернистых сред построена на основе представлений о квазиатомной модели вещества. Методом компьютерного моделирования найдены необходимые и достаточные уравнения, описывающие прочностные свойства материалов (стекло, керамика, бетон). Путем регулирования качества и количества квазиатомов в матрице композиционной зернистой среды обнаружена избирательность (селективность) влияния квазиатомов на прочностные характеристики композиционных материалов.

Стекло, керамика, бетон, с точки зрения характера дисперсности фаз их составляющих от микро - до макромолекулярного состояния композиционных включений есть твердые растворы, центрами конденсации которых, хотя и при громадной разнице в температурах твердения, оказываются аморфные, кристаллические сростки, обуславливавшие кинетическую природу твердения [1], сушки [2] и, в конечном счете, прочность твердых тел. Сам по себе факт технологии производства

¹.совместно с В.В.Нижевясовым, С.Н.Рябовым, С.А.Шининым. Деп. ВИНТИ № 5708-В90, 1990.

стекла, керамики, бетона как композиционных зернистых сред, обладающих квазиупругим (квазихрупким) состоянием [3] можно рассматривать с единых позиций изменения вязкости, твердеющего раствора, структурно-теплофизический механизм изменения которой описывается соответствующими обобщенными теплофизическими критериями подобия как на микро, так и макроуровне конденсированной среды [4], а диффузионные, флюктуационные явления, имеющие место в процессе твердения, кинетики образования и роста трещин, перехода от разрушения единичных межатомных связей к макроскопическому разрыву, деформации тел могут быть описаны методами виброреологии [5].

В области теории прочности имеет место парадоксальная ситуация: и статические, и модельные представления теории прочности лишь отчасти описывают явления, определяющие прочностные характеристики материалов во всем интервале стандартных условий температур и давлений. Положение хотя и изменяется к лучшему, но не вскрывает сути физико-химических явлений, протекающих в хрупкопластическом состоянии с приложением принципа Даламбера.

Тем не менее ясно, что именно принцип минимальных изменений (принцип Даламбера) может оказаться весьма полезным при моделировании экспериментально наблюдаемой характеристики прочности хрупко-пластического (квазиупругого) материала (U_3), когда в компьютерном эксперименте можно получить стационарный теоретический закон, описывающий прочностные характеристики величиной U_T , так что разница $U_3 - U_T$ есть величина случайная. Тогда, если U_T определяется квазиатомным строением и составом стекла, керамики, бетона, т.е. физико-химическим строением материала, то разница $U_3 - U_T$ есть функция распределения, связанная с технологией и механизмом физико-химических явлений, протекающих в хрупко-пластическом (квазиупругом) состоянии материала.

Если обозначить такие смещения свойств материала Δ в форме вектора смещения ϵ_r с проекциями $U_\alpha, U_\beta, U_\gamma$, то использование таких криволинейных координат в теории упругости позволяет записать тензорное интегро-дифференциальное уравнение для величин изменения искомого свойства $\Delta_{\alpha,\beta,\gamma}^r$, если имеет место соотношение $\Delta = U_3 - U_T$, в виде:

$$Y_{\alpha,\beta,\gamma}^{\Gamma_i} - Y_{\alpha,\beta,\gamma}^{\Gamma_i} = R_{\alpha,\beta,\gamma} \cdot Y^{\Gamma_i} = \Delta_{\alpha\beta\gamma}^{\Gamma_i}$$

где R-тензор Римана-Кристоффеля в форме принципа минимальных изменений, аналогичных принципу Даламбера:

$$\int R_{\alpha\beta\gamma} \cdot Y^{\Gamma_i} dU_{\alpha} dU_{\beta} dU_{\gamma} = \int \Delta_{\alpha\beta\gamma}^{\Gamma_i} dU_{\alpha} dU_{\beta} dU_{\gamma} = 0$$

а индекс $i = 1, 2, 3$ в Γ_i означает отнесение изменения искомого свойства:

- к принципу минимальных напряжений в конструкциях;
- к принципу соответствия тепловых деформаций элемента его свободному расширению;
- к принципу тепловой однородности керамического элемента.

Из приведенного уравнения следует важный вывод необходимости построения величин $\Delta_{\alpha\beta\gamma}^{\Gamma}$, что в частном случае может быть достигнуто путем обнаружения приемлемой (по данным метода статистической достоверности) функция распределения F , которая позволяет на основании средних величин U_{cp} определить $\Delta = U_{cp} \cdot F$ с минимальной ошибкой обнаружения Δ . Тогда дифференциальное уравнение, соответствующее оригиналу распределения F , описывает динамику изменения искомого свойства Δ и позволяет искать условия минимизации в форме приведенного интегродифференциального уравнения. Следовательно, можно утверждать, что отыскание стационарной U_T динамической модели $\Delta = U_{cp} \cdot F$ и описания искомого свойстве композиционной зернистой среды $U_{\text{з}}$ позволяют моделировать это свойство в форме соотношения: $U_{\text{з}} = U_T + U_{cp} \cdot F$

Моделирование физико-химических и

механических свойств в (U_T) нит ридной керамики [6]

Для расчета на ЭВМ энергия основного состояния валентных электронов квазиатомов [7] нитрида кремния и легирующих элементов задавалась рядом

$$E(k) = b_0 P_0(k) + b_1 P_1(k) + b_2 P_2(k), \text{ где } k - \text{ величина квазиимпульса.}$$

$$P_0(k)=1; P_1(k)=k-2; P_2(k)=k^2 - 14k + 35;$$

b_0, b_1, b_2 - коэффициенты Чебышева полиномов Чебышева для $s, p_0, p_1, d_0, d_1, d_2$ - подрешеток кремния, азота нитрида кремния и легирующих элементов. Таким образом, каждый подуровень можно охарактеризовать тремя коэффициентами Чебышева, сопоставив подрешетке катиона, аниона, легирующего элемента 12 аргументов из коэффициентов Чебышева (с X_1 по X_{12}), за тринадцатый аргумент X_{13} взято положение энергии Ферми. В форме многофакторной линейной регрессии взято соотношение:

$$Y_s = \sum_n a_n \Gamma_n + B$$

где Y_s - наблюдаемое в эксперименте физико-химическое или механическое свойство;

$$\Gamma_n = C_n X_n$$

- произведение концентрации (C) n - катиона, аниона нитрида или легирующего компонента (табл. I) и X_n^i [7] i -значения коэффициента Чебышева для легирующего компонента, B - постоянный член регрессии.

Полученные методом модельно - статистического прогноза правила, представляющие собой "рецепт" подбора влияния состава квазиатомов и их селективного влияния электронного строения на искомое свойство керамики, где свойство композиционной зернистой среды по своим физическим параметрам есть функция состава и электронного строения квазиатомов, т.е. "нанотехнологического рецепта", сопровождалась так же результатами статистического анализа величин Δ , что является дополнительным подтверждением справедливости найденных "рецептурных правил". Расхождением между эмпирическими и теоретическими распределениями указанных свойств по данным статистического анализа носит случайный характер, а потому найденные "нанотехнологические правила" являются законами для описания искомых свойств. Из полученных соотношений (Таблица №1) отчетливо следует селективный характер влияния квазиатомов и их электронного строения на искомое свойство керамики (открытая пористость зависит от состояния и концентрации квазиатомов азота, магния и общего кремния; термостойкость от общего кремния

Таблица №1

Исследуемое свойство нитридной керамики, "нанотехнологический рецепт" и результаты статистического анализа достоверности и полученных рецептов.

№	Исследуемое свойство	"Нанотехнологический рецепт"	Статистич. анализ
1	Открытая пористость	$PO=3 \cdot s(N)+2963s^3(Mg)-165p^3_1(Si_{обн})+97$	Критерий Ястремского ≤ 3 ; среднее 3.5; дисперсия 1.0; асимметрия 1.3, эксцесс = -3.7
2	Ударная вязкость	$d_{293}=5891p^2_0(N)+8771p^2_0(B)-51E_r(Si_{обн})-262$	Критерий Бернштейна. Отклонение = 0.1 Среднее 3.0 Дисперсия 1.0 Асимметрия 0.0 Эксцесс 2.0
3	Термостойкость	$TP=779p^2_1(Si_{обн})+254p^1_0(O)+1843$	Критерий Бернштейна. Отклонение = 0.3 Среднее 3.33 Дисперсия 4.33 Асимметрия -0.7 Эксцесс 2.0

4	Предел прочности при статическом изгибе	$\sigma_{1673} = -28S_1(Si_{\text{обл}}) + 69923\rho_0^2(Al) - 246$	Критерий Ястремского ≤ 3 ; среднее 2.9; дисперсия 8.4; Асимметрия 0.8, Эксцесс = -2.2
---	---	---	---

и содержания кислорода в нитриде; ударная вязкость от содержания азота, бора, связанного кремния; предел прочности при статическом изгибе от содержания алюминия и кремния и их электронного строения). Результаты приведены в табл.2.

Таблица 2

Результаты аналитического расчета физико-механических свойств нитридной керамики теория/ эксперимент (т/э) по данным "рецептов нанотехнологий".

№	ПО, %	d_{293} , Дж/м ²	ТР, °С	σ_{1673} , МПа
1	19/17	2041/2150	878/968	741/884
2	20/18	2404/2355	1144/1138	470/510
3	18/23	2250/2250	903/928	486/421
4	21/21	2219/2150	1130/1223	438/553
5	25/25	2234/2250	997/973	163/117
6	14/18	2021/1960	1179/1128	149/162
7	11/13	-	1214/1238	209/235

Тем самым, используя представления квазиатомной модели вещества (КваМВ) методами модельно-статистического анализа и анализа статистической достоверности, удастся найти и вычислить вклад электронного строения и состава квазиатомов, влияющих на физико-химические и механические свойства нитридной керамики, получаемой по различным технологиям.

Найденные правила в форме уравнений позволяют составлять рецептуру нитридной керамики как композиционной среды, а

также использовать электронные аналоги - заместители для предсказания искомым физико-химических (плотность кажущаяся, пористость открытая, средняя линейная усадка, коэффициент термического расширения, термостойкость) и механических (предел прочности при статическом изгибе, ударная вязкость, коэффициент интенсивности напряжений) свойств нитридной керамики как зернистой среды.

Стационарные модели, описывающие физико-химические и механические свойства нитридной керамики по различной технологии, с высокими коэффициентами корреляции модели (ККМ) позволяют выделить функциональные, избирательные (необходимые и достаточные) аргументы для описания искомого свойства как в форме состава нитридного кремния (связанный кремний), так и свободного, а также примесей квазиатомов элементов магний, бор, железо, алюминий, иттрий, вклад подрешетки азота и кислорода в описании искомого свойства. Фактически обнаружено, что не только матрица нитрида, но и добавки селективно влияют на отдельные физико-химические свойства с температурой. При этом наблюдается симбатность в изменении свойств и состава, электронного строения квазиатомов.

Динамические модели, описывающие свойства в форме величин $\Delta = U_э - U_т$, позволяют с заданной степенью безошибочного распознавания получить закон распределения, описывающий отклонение экспериментальной величины $U_э$ от величины расчета по стационарной модели $U_т$. Этот результат, получаемый в форме функции распределения, описывает механизм дефектообразования (кинетическая область - закон распределения Пуассона; диффузионный процесс - геометрическое, биномиальное распределение, сводящееся к уравнению типа Фоккера - Планка). При этом обнаружено, что в плане влияния технологии на свойства нитридной керамики такие технологические приемы как реакционное спекание, горячее прессование нитрида кремния, полученного плазмохимическим методом, могут инвертировать динамику модели (механизм дефектообразования), оставляя по существу стационарную модель (электронное строение и состав нитрида и примесей) неизменными в плане влияния их на физико-химические и механические свойства с температурой.

Записанные в тензорном виде принципы минимизации

напряжений в конструкциях, соответствия тепловых деформаций керамического элемента его свободному расширению и т.д. могут быть аналитически разрешены постольку, поскольку установлены динамические модели в форме распределений, описывающие величины $\Delta = U_3 - U_T$.

Если при оценке величины Δ в форме вектора смещения в получении Δ интегрируемом дифференциальном уравнении ограничимся для композиционной зернистой среды только скалярной деформацией ε с аморфного или кристаллического квазиатомного сростка, лимитирующего механизм кинетической прочности материала, то общий вид дифференциального уравнения квазиупругого состояния для деформации ε за время t при степени дисперсности зернистой среды \sqrt{r} , где r - линейный размер зерна с учетом коэффициента диффузии D будет иметь вид уравнения Фоккера-Планка на основании сопоставления U_3, U_T в форме $\Delta = U_3 - U_T$ для описания механических свойств керамики $\Delta = U_3 - U_T$:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = D(\operatorname{div} \cdot \operatorname{grad} \varepsilon + \operatorname{grad} \varepsilon)$$

Для упрощенной линейной задачи можно записать уравнение Фоккера - Планка в виде:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = D\left(\frac{d^2\varepsilon}{dr^2} + \frac{d\varepsilon}{dr}\right)$$

Для обычного диффузионного процесса, где имеет место условие:

$$D \frac{d^2\varepsilon}{dr^2} \geq D \frac{d\varepsilon}{dr},$$

уравнение Фоккера - Планка превращается в уравнение Фика:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = D \cdot \frac{d^2\varepsilon}{dr^2}$$

решением которого для расчета ε служит обычная кривая нормального распределения с параметрами зернистой среды; D, r, t и безразмерным критерием $KH = Dt/r^2$ или величины

$A=1/KH$, характеризующей условиями зависимости между D, t, g , обуславливающими прочность композиционной зернистой среды. Если постановка модельно-статистического эксперимента не осуществлялась, на практике следует искать зависимости типа $R=R(KH)$ или $R=R(A)$, где R - прочность зернистой среды. Такой случай будет рассмотрен далее на примере построения модели микроскопического квазиупругого состояния бетона как существенно композиционной зернистой среды, для которой критерий A изменяется в определенных конечных пределах на подобие критерия Фурье для температуропроводности материала.

Физико - химические основы прочности и квазихрупкого разрушения стекла

Хотя в общем и целом хрупкие материалы встречаются в собственном смысле этого слова не так уж и часто (стекло, кварц, керамика), исследование вопроса о трещинах в хрупких телах имеет практическое значение и потому, что пластические материалы (металлы) разрушаются "хрупким" образом. Поэтому построение теории квазихрупкого разрушения стекла, понимание физико-химических причин такого разрушения позволяет выявить общие причины и трещиностойкости материалов. Задача в теоретическом отношении несколько облегчается тем, что она оказывается задачей применительно к рассмотрению изотропного тела (стекло). Трудности же решения такой задачи для реальных образцов стекла (плоский вариант) кажутся заведомо непреодолимыми, поскольку неизвестен закон распределения поверхностных состояний дефектов стекла, определяющих потенциальное возможности развития трещины и конкретную динамику их появления. В отношении первого положения Ю.П. Райзером было отмечено [3], что предсказательная сила теоретических методов отличается от реальных оценок на величину $10^2 \dots 10^3$. Конкретный вид динамики появления и развития трещин связывается В.Р. Регелем и др. [1] с флуктуационной природой разрушения твердых тел. Становится совершенно ясным, что только соединение в одном методе элементов термодинамики и флуктуационной теории развития дефектов позволит, пови-

димому, привести в соответствие теорию и опыт в описании квазихрупкого разрушения композиции зернистой среды.

Известно, что описание развития неустойчивой трещины в плоской задаче изотропного тела сводится к решению Гриффитса-Ирвина [9] и заключается в следующем.

Пусть работа или поверхностная энергия Π , затрачиваемая на создание трещины с двумя поверхностями i , следовательно, линейными размерами $2l$ и эффективных энергий поверхностей 2γ , равна; $\Pi=2\gamma \cdot 2l$. Прямолинейная трещина - полоса $2l$ в однородном поле растягивающих напряжений, создаваемых однородной нагрузкой R обладает упругой энергией W с модулем упругости E . Тогда по теории Гриффитса - Ирвина [10] точное значение критического напряжения равно:

$$R^2 \ell = \frac{2E\gamma}{\pi(1-\nu^2)},$$

где ν - коэффициент Пуассона, представляющий собой отношение поперечного сжатия к продольному растяжению, величина которого фактически меняется от 0 до 1/2. Как выяснилось, в дальнейшем, проблемная ситуация в понимании уравнения Гриффитса-Ирвина сводится к тому, что следует ли считать величину трещины в точности равной $l=0$ или же можно полагать, что $l \neq 0$! Это значит, что при $l \neq 0$ развитие трещины связано с наличием сил сцепления на молекулярном уровне. Рассмотрение подобной альтернативы положило в 60-х годах начало бурной полемики между Г.И.Баренблаттом [11] и Л.И. Седовым [12]. Коротко имеет смысл остановиться на этой полемике и предложенном решении возникшей проблемной ситуации А.Ю.Ишлинским [13] для того, чтобы в дальнейшем уяснить целесообразность физико-химической трактовки основ прочности квазихрупкого разрушения.

Проблемная ситуация Баренблатт - Седов и её разрешение(А.Ю.Ишлинский)

По мнению Л.И.Седова Баренблатт Г.И. рассматривает модели хрупких тел с малым, но конечным $l \neq 0$. Г.И.Баренблатт полагает, что при $l \neq 0$ имеет место связь модуля сцепления K с поверхностной энергией γ и упругими константами материала

E, v);

$$K^2 = \frac{\pi E \gamma}{1 - \nu^2},$$

$$K = \int_0^{\ell} \frac{G(S) dS}{\sqrt{S}} = 2G\sqrt{\ell},$$

где имеют место силы сцепления распределения по некоторому закону G(S), и тогда в этом случае критерий Гиффитса - Ирвина принимает вид:

$$G_m^2 \cdot \ell = \frac{\pi E \gamma}{4(1 - \nu^2)}$$

По поводу этих соображений Л.И.Седов замечает: "... существенны не только сомнительные гипотезы и математические постановки, лежащие за пределами точности теории и опыта, а главное то, что в результате своих построений он не получает в добавление к критерию Ирвина и его же постановки упругой задачи никаких новых практических плодов [12, с.165] " и далее[12, с. 167]:"В связи с этим все соображения Г.И.Баренблатта, основанные на сравнении бесконечно малой величины δ с конечной величиной l, нужно расценить как недоразумение. Вместе с тем ясно ... Имеется только один случай, когда $\delta \gg l = 0$ ".

Стремясь обнаружить своеобразное единство казалось бы непримиримых концепций Седова, отстаивающего теорию Гриффитса-Ирвина (ГИ), когда отсутствуют силы сцепления и $l = 0$ с одной стороны, а с другой, когда такие силы присутствуют $l \neq 0$ по теории Христиановича - Баренблатта (ХБ) Ишлинский А.Ю. приходит к следующему выводу [13, с.176] :

"Таким образом, в рассматриваемом примере результаты расчета длины равновесной трещины при использовании модели ГИ являются предельными по отношению к результатам расчета длины равновесной трещины при использовании модели ГИ являются предельными по отношению к результатам расчета в рамках модели ХБ".

Квазихрупкая модель вещества (КваМВ)

и квазихрупкое разрушение (КваХР)

Покажем с точки зрения развиваемых физико-химических представлений квазиатомной модели вещества, что вывод А.Ю.Ишлинского открывает известные перспективы в понимании реального квазихрупкого разрушения стекла (КвхР). Пусть полная энергия E основного состояния валентных электронов, принимающих участие в образовании ковалентных связей между атомами аморфного тела (стекла), описывается уже известным соотношением с учетом числа коллективизированных электронов N_k :

$$E = \frac{2.21}{r_s^2} N^{\frac{5}{3}} - \frac{0.916}{r_s^2} N^{\frac{1}{3}} + 0.62 N^{\frac{4}{3}} L n r_s,$$

где $r_s = l/a_0$ радиус сферы Вигнера - Зейтца в боровских радиусах a_0 .

Если мы ограничимся только первым членом слагаемого приведенного уравнения для простоты понимания окончательного результата, учитывая в дальнейшем, что $l = r_s \cdot a_0$ и полагая:

$$E = \frac{2.21}{l^2} N^{\frac{5}{3}} = W N^{\frac{5}{3}},$$

то, по крайней мере, можно считать, что часть энергии будет расходоваться в том числе и на создание поверхностной энергии трещины Π . При этом энергия W с учетом поперечного сжатия и продольного растяжения плоской пластины может быть определена в форме:

$$\Pi = 4\gamma \cdot l = W N_k^{\frac{5}{3}} - W N_k^{\frac{5}{3}} \cdot v^2 = W N_k^{\frac{5}{3}} (1 - v^2),$$

$$W = \frac{4\gamma \cdot l}{N_k^{\frac{5}{3}} (1 - v^2)},$$

откуда получаем аналог теории Гриффитса - Ирвина в форме:

$$R^2 l = \frac{2E \cdot \gamma}{N_k^{\frac{5}{3}}(1 - \nu^2)}.$$

Таким образом, если поверхностная энергия трещины γ есть затраты полной энергии на разрыв ковалентных связей между атомами стекла в условиях поперечного сжатия $WN_k^{5/3}$ и продольного растяжения стекла $WN_k^{5/3}\nu^2$, то полученный критерий прочности Ирвина-Гриффитса в явном виде включает в себя параметр N_k , определяющий характер ковалентных связей в стекле между атомами.

Так как единичная ковалентная связь определяется парой электронов, когда полагается, что $N_k=2$, а $N_k^{5/3}=3.174801$, то уравнение может быть переписано как:

$$R^2 l \approx \frac{2E\gamma}{\pi(1 - \nu^2)},$$

что практически тождественно критерию ГИ. Однако в данном случае этот критерий получен из соображений квазиатомного строения твердого тела. Если усложнить условие в форме:

$$E = W_1 N_k^{\frac{5}{3}} - W_2 N_k^{\frac{1}{3}}$$

то для поверхностной энергии Π трещины получаем:

$$\Pi = W_1 N_k^{\frac{5}{3}} - W_2 N_k^{\frac{1}{3}} = 4\gamma \cdot l,$$

Если величины энергий W_1 и W_2 сравнимы с величиной энергии W , то получаем:

$$4\gamma \cdot l = W \left(N_k^{\frac{5}{3}} - N_k^{\frac{1}{3}} \right) = \frac{2R^2 l^2}{E} \left(N_k^{\frac{5}{3}} - N_k^{\frac{1}{3}} \right).$$

Откуда по аналогии имеем критерий:

$$R^2 l = \frac{2E\gamma}{N_k^{\frac{5}{3}} - N_k^{\frac{1}{3}}}.$$

Полученный критерий позволяет уяснить себе физико-химический смысл коэффициента Пуассона. Поперечное растяжение стекла соответствует перераспределению коллективизированных электронов в ковалентной связи между атомами в стекле. Действительно, если полагать:

$$N_k^{\frac{5}{3}} = v^2 + N_k^{\frac{1}{3}},$$

то условие критерия будет иметь вид:

$$R^2 l = \frac{2E\gamma}{N_k^{\frac{5}{3}}(1-v^2)},$$

а при величине $N_k=2$ тождественно критерию Гриффитса - Ирвина. При этом величина

$$v = \sqrt{N_k^{\frac{5}{3}} - N_k^{\frac{1}{3}}},$$

близка критическим значениям коэффициента Пуассона.

Фактически из полученных соотношений следует вывод о возможности включения сил химического взаимодействия между атомами в рассмотрение критерия прочности ГИ - хрупкого состояния. Пусть разрыв ковалентных связей между атомами в конденсированном состоянии тождественен процессу образования дефектов, тогда для $N_k \approx 2$ и заданной функции распределения $F_{n\lambda}$ дефектов n в области λ поверхностная энергия γ связана с эффективной поверхностной энергией $\gamma_{эфф}$ реального квазихрупкого состояния соотношением: $\gamma_{эфф} = \gamma / F_{n\lambda}$, можно записать критерий прочности в форме;

$$R^2 l = \frac{2E\gamma}{\pi(1-v^2)F_{n\lambda}}.$$

И тем самым решение оказывается связанным с распределением числа дефектов n в области λ некоторой длины трещины l (разрыва зернистости) при заданных упру-

гих величинах E , ν , прочности R и поверхностной энергии γ .

Однако в предыдущих разделах работы в компьютерном эксперименте построения методики определения модуля упругости E и прочности стекла R было показано, что механизм дефектообразования, приводящий к отклонению модельных значений модуля упругости и прочности стекла от экспериментально наблюдаемых величин есть закон Пуассона, для которого $F_{n\lambda}$ лежит в пределах $\lambda = 2,3 \div 2,5$. Поэтому $F_{n\lambda}$ может быть вычислена по формуле:

$$F_{n\lambda} = \frac{\lambda^n \cdot e^{-\lambda}}{n!}$$

при различном n .

Полагая, что совокупность n есть "ансамбль" дефектов, тогда $n = 2 \div 4$ или кластер, когда $n \geq 6$, можно определить значения функции распределения при этих условиях.

По крайней мере оказывается, что при заданных колебаниях n и λ величина $1/F_{n\lambda}$, что как раз и близко по данным Ю.П.Райзера наблюдаемым отклонениям в оценке экспериментальной величины R от расчетной величины для реального квазихрупкого разрушения стекла.

Тогда, задаваясь величинами E , R , найденными в предыдущих разделах работы в форме функции состава и электронного строения квазиатомов стекла, а также величинами n , λ и γ , можно получить сведения о размерах трещин в стекле при нагружении и сравнить их с результатами натуральных измерений.

Анализ свидетельствует о возможности качественного перехода при различном соотношении между величинами E и R от упругой к пластической деформации стекла.

Определение максимальных и минимальных размеров трещин (21,78 мм и 1,23 мм) при различных фиксированных значениях $E = 4900 \div 9001 \text{ кг/мм}^2$ и прочности R с $600 \div 4500 \text{ кг/см}^2$ в зависимости от распределения дефектов и величины ν позволяет по предложенной методике оптимизировать как составы, так и технологические режимы, существенным образом влияющие на дефектность стекла.

Использование методов модельно-статистического прогноза позволяет разработать методику расчета модуля упругости

стекла с учетом состава и электронного строения его компонентов. Адекватность и точность методики нахождения зависимости "составов, электронное строение — модуль упругости" подтверждены высоким коэффициентом корреляции модели 0,95.

Удается описать процесс разрушения стекла с позиции - физико-химических представлений квазиатомкой модели вещества (КваМВ), как результат разрыва ковалентных связей с образованием дефектов, распределенных по закону Пуассона-Смолуховского, приводящих к возникновению трещин. Получена модель реального квазихрупкого разрушения (КваХР) стекла с соответствующими критериями прочности как для поперечного, так и для продольного сжатия. Учет электронного строения компонентов позволил получить критерии прочности, включающие параметр, определяющий характер ковалентных связей между квазиатомами в стекле.

На основе анализа разности Δ между экспериментальными и расчетными значениями модуля упругости прочности стекла и выявления ее функции распределения, установлено, что механизм дефектообразования в стекле, приводящий в конечном счете к появлению трещин и разрушению, преимущественно носит характер валентных флуктуаций при химическом взаимодействии окислов в стекле. Предложенные уравнения, адекватно описывающие кинетику дефектообразования в стекле, дают возможность количественно определить число дефектов в заданной области F_{nl} . Таким образом, появляется перспектива повышения прочности стекла путем изменения поверхностной и объемной плотности дефектов с изменением температурно-временной обработки стекла, влияющей на модель микроскопического квазиупругого состояния стекла и его прочность.

Модель квазихрупкого разрушения бет она.

Можно сказать, что рассмотренная модель квазихрупкого разрушения композиционной зернистой среды пригодна и для бетона, представляющего собой многокомпонентный материал, на физико-механические свойства которого влияют множество факторов. Часть этих факторов не может быть регламентирована на стадии проектирования конструкций и не

контролируется в процессе строительства. Поэтому очень важно, чтобы для прогнозирования требуемой характеристики с разумной точностью можно было бы воспользоваться значительно меньшим числом факторов.

В расчетах конструкций нормируются главным образом две характеристики бетона: прочность $R_{пр}$ и модуль упругости E . При изготовлении конструкций осуществляется контроль только за фактической величиной прочности бетона. При этом подразумевается, что обеспечение заданной прочности бетона гарантирует и проектную величину модуля упругости. Многочисленные опыты показывают, что фактическая величина модуля упругости значительно отличается от нормируемой по прочности.

Рассмотрим связь между прочностью и модулем упругости бетона, исходя из современного представления о силах молекулярного сцепления и влиянии на реальную прочность микротрещинообразования в твердых телах.

С этой целью возьмем некоторые соотношения, позволяющие подойти к вычислению прочности бетона $R_{пр}$. Принимая величину сжимаемости χ исследуемых образцов как отношение среднего значения деформаций $u_{ср}$ и величины напряжения σ_H , получим:

$$\chi = \frac{u_{ср}}{\sigma_H}$$

Для определения коэффициента поперечных деформаций ν воспользуемся соотношением, взятым из работы [14]:

$\chi \cdot E = 8(1 - 2\nu)$, где E - модуль упругости бетона по секущей: $E = \sigma_H / u_{ср}$. После подстановки значений величина коэффициента поперечной деформации оказалась равной для всех бетонов: $\sigma_H / u_{ср} = 8(1 - 2\nu)$, откуда $\nu = 0.437$.

Этот результат соответствует данным О.Я.Берга [15], который утверждает, что в бетоне при напряжениях близких к разрушающим, коэффициент поперечной деформации по величине приближается к 0,5, т.е. приближается к наибольшей теоретически возможной величине для сплошного тела.

Для квазихрупкого состояния бетона полагаем, что поверх-

ностная энергия бетона связана с эффективной энергией реального состояния бетона соотношением: $\gamma_{\text{эфф}} = \gamma / F_{\text{нл}}$, $F_{\text{нл}}$ - функция распределения в цементном камне пор гелевого сростка заданной микроскопической конфигурации. Пусть конфигурация пор наследует конфигурацию гелевого сростка. Тогда, если конфигурация сростка представляет двойной тетраэдр с совмещенным основанием, то для 6-граней сростка функция распределения пор в гелевом сростке будет не более величины $F_{\text{нл}} \leq 1/6 \leq 0.17$. Пусть эффективная поверхностная энергия $\gamma_{\text{эфф}}$ на единицу длины сростка размером r , равная $\gamma_{\text{эфф}} / r$ соответствует поверхностному натяжению окружности. Пусть A - есть величина обратная KH - безразмерному критерию деформации усадки. Тогда будем иметь для $\gamma_{\text{эфф}} / r$:

$$\gamma_{\text{эфф}} / r = \gamma / r \cdot F_{\text{нл}} = 2 \cdot \pi / KH, \text{ откуда: } \gamma / r = 2 \cdot \pi \cdot F_{\text{нл}} / KH \text{ и } A = 1 / KH.$$

В рамках рассматриваемой микроскопической модели квазихрупкого состояния бетона по аналогии с рассмотренной формулой Гриффитса-Ирвина и с учетом $\gamma_{\text{эфф}} / r$ прочность бетона определяется:

$$R_{\text{пр}}^2 = \frac{2E\gamma_{\text{эфф}}}{\pi(1-v^2)r} = \frac{2E}{\pi(1-v^2)KH} = \frac{2EA}{\pi(1-v^2)}$$

$$R_{\text{пр}} = \sqrt{\frac{2E}{\pi(1-v^2)KH}} = \sqrt{\frac{2EA}{\pi(1-v^2)}}$$

Для расчета прочности бетона воспользуемся данной формулой, при этом принимаем $v = 0,437$, величину $A = 0,1 + 1,5$ с шагом 0,1, что соответствует интервалу деформаций усадки $KH = 10 \div 0,67$,

Все данные по расчету приведены в табл. , из которых видно, что расчетные величины прочности бетонов оказались близки наблюдаемым. Связь критерия деформаций усадки с прочностью и модулем упругости определялась по формуле:

$$KH = \frac{2E}{R_{\text{пр}}^2 \cdot \pi(1-v^2)}$$

Эта связь была проанализирована на примере экспериментальных данных по определению прочности и модуля упругос-

ти в общей еложности на 166 бетонах в работах [16-18]. В этих работах исследовались бетоны и растворы различных составов. Их прочность колеблется в значительных пределах 15 ÷ 90 МПа. Бетоны и растворы были изготовлены на цементах самого широкого минералогического состава с добавками и чистоклинкерные. Кроме этого, в работе [17] исследовались шлакощелочные бетоны.

Различными были и заполнители. Для всех 166 бетонов и растворов по формуле был определен критерий КН. Результаты этого расчета приведены в табл.3, отражающем связь прочности бетона с критерием КН. Данные материалы указывают на устойчивую связь прочности бетона с критерием КН. Этот факт подтверждается и по данным нормативных документов [19,20]. При этом, зависимость $R=f(KH)$ хорошо описывается гиперболой вида:

$$R = 11,316 + \frac{43,332}{KH}, \text{ МПа.}$$

Таблица 3

Расчёт ные (р) и эксперимент альные(э) [16] значения прочност и бетонов $R_{пр}$, МПа

№	A	КН	E, кг/см ²	$R_{пр.}(р/э)$	Стр.лит.[16]
1	0.1	10	88,7	-	-
2	0.20	5,00	$1,5 \cdot 10^5$	154/151	237
3	0.3	3.30	$1,7 \cdot 10^5$	200/210	235
4	0.40	2.50	$6,05 \cdot 10^5$	254/253	241
5	1.20	0,83	$3,7 \cdot 10^5$	540/506	236
6	1.40	0.71	$3,5 \cdot 10^5$	623/622	240
7	1.50	0.67	$3,6 \cdot 10^5$	650/647	242

Анализ микроскопического состояния композиционной зернистой среды позволяет убедиться путем использования статистического, модельного методов расчетов, что физико-механические и прочностные свойства таких материалов как керамика, стекло, бетон можно рассчитать с единых позиций

квазиатомного строения вещества, кинетики и динамики флюктуации элементов зернистой среды композиционного материала и получить правила нанотехнологических рецептов построения таких сред с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В.С., Слуцкер А.И., Томашевский. Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560с.
2. Лыков А.В. Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 455 с.
3. Райзер Ю.П.. Физические основы теории трещин хрупкого разрушения. - Успехи физ. наук, 1970. Т. 100, вып.2, 346 с.
4. Кутолин С. А , Кутолин В. А. Структурно-теплофизическая теория вязкости магматических.. расплавов. Новосибирск, 1968. 32 с. (Ин-т геолог, и геоф. СО АН СССР; Препринт № 15).
5. Овчинников П.Ф. Виброреология. Киев: Наук., Думка, 1983, 273 с.
6. Трошин В.В., Кутолин С.А., Мулер П.Б. и др. Моделирование физико-химических и механических свойств нитридной керамики //Тез. докл. XI.Всесоюзной конф, "Конструкция и технология получения изделий из неметаллических материалов", М., 1988. С. 15-16 .
- 7.Кутолин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного стекла. М.: Стройиздат, 1988, 294с.
- 8.Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука,1965,с.29.
9. Griffith An The phenomenon of rupture and flow in solids //Phyl. Trans. Rey. Soc, ser. A.-1920,-v.221.- p,165.
10. Irvin G. Fracturing of metals,-Clewland.ASM,1948,-p.147,

11. Баренблатт Г.И. О некоторых вопросах механики хрупкого разрушения// Механика тв. тела. 1968. № 6. С. 153-164.
12. Седов Л.И. О статье Г.И.Баренблатта "О некоторых вопросах механики хрупкого разрушения" //Механика. тв. тела, 1968. № 6. С. 164-168.
13. Ишлинский А.Ю. Сопоставление двух моделей развития трещин в твердом теле //Механика тв. тела. 1968. № 6. С. 16-177.
14. Дебай П. Избранные труды, М: Наука, 1987.- 458с.
15. Берг О.Я. Некоторые вопросы теории деформаций и прочности бетона //Известия вузов. Строительство и архитект., 1967. № 10. С. 41-55.
16. Нижевясов В.В. Влияние состава цементов на усадку высокопрочных бетонов мостовых конструкций; Дис. канд. техн. наук. Новосибирск, 1969, 200 С.
17. Шейнич Л.А. К вопросу использования теории подбора в технологии бетона //Известия вузов. Строительство и архитект. 1987. №2. С. 97-61.
18. Писанко Г.Н. Исследование прочностных и деформативных свойств высокопрочных бетонов //Выпуск № 36, ЦНМИСа. М.:1960, 26с..
19. СНиП 2.05.03-64. Мосты и трубы.. М., 1985. 199 с.
20. СН 365-67. Указания по проектированию железобетонных и бетонных конструкций железнодорожных, автодорожных и городских мостов и труб. М., 1967. 145с .