

Структура и свойства дисперсных композиционных материалов.

Формирование структур дисперсных материалов – результат химических и фазовых превращений в дисперсных системах. Оно сопровождается переходом структур с обратимыми по прочности атомными или коагуляционными контактами в структуры с прочными, необратимо разрушающимися фазовыми контактами.

Если представить себе модель дисперсного материала в виде монодисперсных сферических частиц, склеенных в местах контакта между собой, то прочность такого материала определяется прочностью и числом контактов в единицу объема. С ростом дисперсности прочность должна увеличиваться пропорционально числу контактов $n^{2/3}$:

$$P_m = \gamma_1 \cdot F_c \cdot n^{2/3} = \gamma_2 \cdot F_c \cdot \varphi \cdot S_1^2,$$

где F_1 – сила сцепления в контакте;

n – число контактов;

S – удельная поверхность частицы;

γ – постоянная, пропорциональная числу контактов $n^{2/3}$;

φ – концентрация дисперсной фазы.

Это соотношение справедливо до достижения критических значений φ_c и S_c .

Попытка перейти в область более высоких концентраций или дисперсности сопровождается резким падением прочности из-за появления и скопления неоднородностей и дефектов структуры.

Эти дефекты возникают из-за невозможности в рамках традиционной технологии управлять свойствами высокодисперсных систем на начальных стадиях: из-за резко возрастающих вязкости и прочности возникающих структур. Такие системы становятся трудно перемешиваемыми, их трудно уплотнить.

Композиционные материалы по механическим характеристикам с позиции физики твердого тела являются реальными твердыми телами.

В отличие от идеальных бездефектных твердых тел, в которых прочность соответствует прочности межатомных связей, прочность реальных твердых тел определяется дефектами и неоднородностями структуры и она на несколько порядков меньше теоретической прочности идеального тела.

Поэтому основной задачей современного материаловедения является всесторонняя оптимизация структуры и свойств реальных дисперсных материалов. Это означает, что в первую очередь необходимо устранить такие виды дефектов и неоднородностей, которые являются непосредственными источниками понижения прочности и других свойств.

Существует классификация наиболее распространенных видов дефектов и неоднородностей реальных композиционных дисперсных материалов, в основе которых лежит разделение дефектов и неоднородностей по 3 признакам: масштабу (размеру), виду (в физико-химическом смысле) и природе (происхождению).

Обобщенная классификация основных типов дефектов и неоднородностей реальных композиционных дисперсных материалов.

По масштабу	По виду	По происхождению
1. Неоднородности и дефекты 1 рода (крупные поры) $\delta \geq 10^{-5}$ м.	1. Физическая неоднородность образующих структуру дисперсных фаз по размеру, форме и распределению в объеме структуры.	1. Связаны с механизмом образования структуры и ее природой (наличие контракционных пор в кристаллизационных структурах гидратационного твердения).
2. Неоднородности и дефекты 2 рода (микротрещины)	2. Физико-химическая неоднородность (термодинамическая	2. Возникновение в результате несовершенства

$\delta = 10^{-5} - 10^{-7}$ м.	неустойчивость фазовых контактов, например, в результате растворения частиц малых размеров с последующим выделением > (крупности).	технологического процесса, например, микротрещины из-за t° напряжений при пропаривании бетонов, особенно при резком подъеме t° или охлаждении после изотермической выдержке.
3. Неоднородности и дефекты 3 рода (улитрамикропоры, дислокации в кристалле) $\delta = 10^{-7} - 10^{-10}$ м.	3. Неоднородности в химическом составе дисперсных фаз и участков поверхности частиц, их лиофильно-лиофобная мозаичность, неоднородность напряженного состояния в объеме структуры.	3. Следствие глубокого нарушения технологии (отсутствие ухода в первые сутки твердения, наличие на поверхности глинистых пленок и загрязнений, нарушение режимов термообработки).

В соответствии с представлениями физико-химической механики дисперсных структур и твердых тел общая основа оптимизации структуры и свойств дисперсных материалов состоит в устранении наиболее крупных по размеру дефектов и неоднородностей 1 рода, независимо от их вида и природы, поскольку именно они являются непосредственным источником разрушения и физико-химической неустойчивости, неоднородности материала.

Для реальных композиционных материалов предельный уровень оптимизации структуры – уменьшение всех видов дефектов и неоднородностей до размеров, соответствующих блоку мозаики структуры твердого тела ($10^{-7} - 10^{-8}$ м), то есть уровня деформации 3 рода.

В большинстве своем композиционные дисперсные материалы, в том числе на цементной основе, образуются в результате распределения различных твердых дисперсных фаз между собой в сочетании с жидкой средой с последующим отверждением структуры. Отверждение структуры происходит в результате фазовых превращений – кристаллизации, спекании, полимеризации, то есть процессов перехода структур с точечными или коагуляционными контактами («обратимыми» по прочности) в конденсационно-кристаллизационные. Обычно такие материалы содержат некоторое количество пор, являющихся важным элементом структуры.

Итак, для уменьшения размера неоднородностей и дефектов как основного условия оптимизации структуры и свойств дисперсных материалов необходимо:

- повысить дисперсность твердой фазы исходных компонентов, уменьшив соответствующий размер частиц до $10^{-7} - 10^{-8}$ м;
- уменьшить толщину прослойки, склеивающей эти частицы (то есть дисперсионной среды на начальных стадиях), до $10^{-7} - 10^{-8}$ м, $>\varphi$;
- снизить до min или исключить пористость, переводя оставшиеся поры в микро- или ультрамикropоры.

Эти условия необходимы, но недостаточны для получения дисперсных материалов с оптимальной структурой. Дело в том, что увеличение дисперсности s и объемного содержания твердой фазы φ в дисперсионной среде резко увеличивает агрегируемость систем, то есть приводит к повышению вероятности возникновения физической неоднородности и дефектности структуры.

Задача технологии получения дисперсных материалов состоит в том, чтобы при оптимальной дисперсности s и объемном содержании твердой

фазы ϕ свести к \min или исключить полностью отрицательную роль «природных» дефектов и неоднородностей, возникающих вследствие несовершенства технологического процесса или его нарушения.

Вместе с тем, необходимо свести к \min физико-химическую неоднородность и неустойчивость структуры и снизить уровень напряжений 2 рода.

Необходимо достичь однородности распределения высокодисперсной твердой фазы при оптимальном содержании ее в дисперсной среде на начальных стадиях технологии и сохранить достигнутую однородность и высокую дисперсность после образования фазовых превращений, то есть после образования прочной (отвержденной) структуры материала.

Следует таким образом управлять процессом структурообразования, чтобы в результате завершения химических и фазовых превращений были выполнены по возможности следующие условия:

- 1) адгезионная прочность в контакте между связующим и наполнителем. P_A должна быть не меньше когезионной прочности наполнителя P_{KH} или связующего $P_{КС}$ (то есть $P_A \geq P_{KH}$; $P_A \geq P_{КС}$);
- 2) желательно, чтобы когезионная прочность прослойки связующего была соизмерима с прочностью наполнителя $P_{КС} \approx P_{KH}$.
- 3) Качество дисперсных материалов должно повыситься, если разброс величин адгезионной и когезионной прочности минимален и $\Delta P_A \rightarrow 0$, $\Delta P_{KH} \rightarrow 0$, $\Delta P_{КС} \rightarrow 0$.

Чем совершеннее технологический процесс получения того или иного материала, тем меньше вероятность образования опасного дефекта или неоднородности как в объеме прослойки связующего, так и в зоне контакта.