

## НОВЫЙ ПОДХОД К ПРОЕКТИРОВАНИЮ ТЕХНОЛОГИИ И СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕТОНОВ

**Коваль С.В.** (*Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса*)

**В статье рассматривается комплексный научный подход к проектированию модифицированных бетонов, объединяющий теоретические основы модификации цементных систем и многофакторное моделирование для поиска полифункциональных добавок, обеспечивающих заданные свойства и долговечность бетона.**

**Постановка проблемы.** Анализ материалов симпозиумов последнего десятилетия показывает, что прогресс в области регулирования свойств бетона во многом связан с использованием полифункциональных модификаторов (ПФМ), которые в большинстве случаев являются многокомпонентными добавками. Состав ПФМ, основанный на принципе целенаправленного совмещения добавок одного или разных классов, может быть различным с усилением положительных или понижением отрицательных эффектов.

Дальнейшее совершенствование модифицированного бетона определяется углублением представлений о механизме воздействия добавок (вплоть до атомно-молекулярного уровня структуры), выявлением особенностей структурообразования и деструкции модифицированных цементных систем, развитием подходов и концептуальных моделей для поиска путей рациональной модификации бетона. Необходимость повышение уровня качества бетона и его надежности (в условиях роста экономических, экологических и других потерь от принятия неоптимальных инженерных решений) приводит к необходимости совершенствования методов экспериментального поиска и прогнозирования многокомпонентных добавок.

Для поиска и обоснования полифункциональных модификаторов целесообразным является научный подход, объединяющий современные концепции строительного материаловедения в области структурообразования и модификации цементных систем, многофакторного математического моделирования и компьютерной оптимизации многокомпонентных композиционных материалов.

Схема на рис.1 показывает место и роль ЭС-моделей в задачах компьютерного поиска и анализа модификаторов. Получение содержательных результатов о влиянии добавок определяется соответствующей технологией применения ЭСМ [3], которая обеспечивает согласованность различных этапов – от выработки содержательных физико-химических гипотез и их математической формализации до выявления эффективной инженерной информации, а в ряде случаев, и нового материаловедческого знания.

В силу зависимости влияния добавок от конкретных условий получения бетона, поиск модификаторов рационального вида, концентраций и состава ведется не изолировано от параметров технологии, а при изменении уровней определяющих эти условия факторов  $X_i$  (рекцептурных, технологических, эксплуатационных).

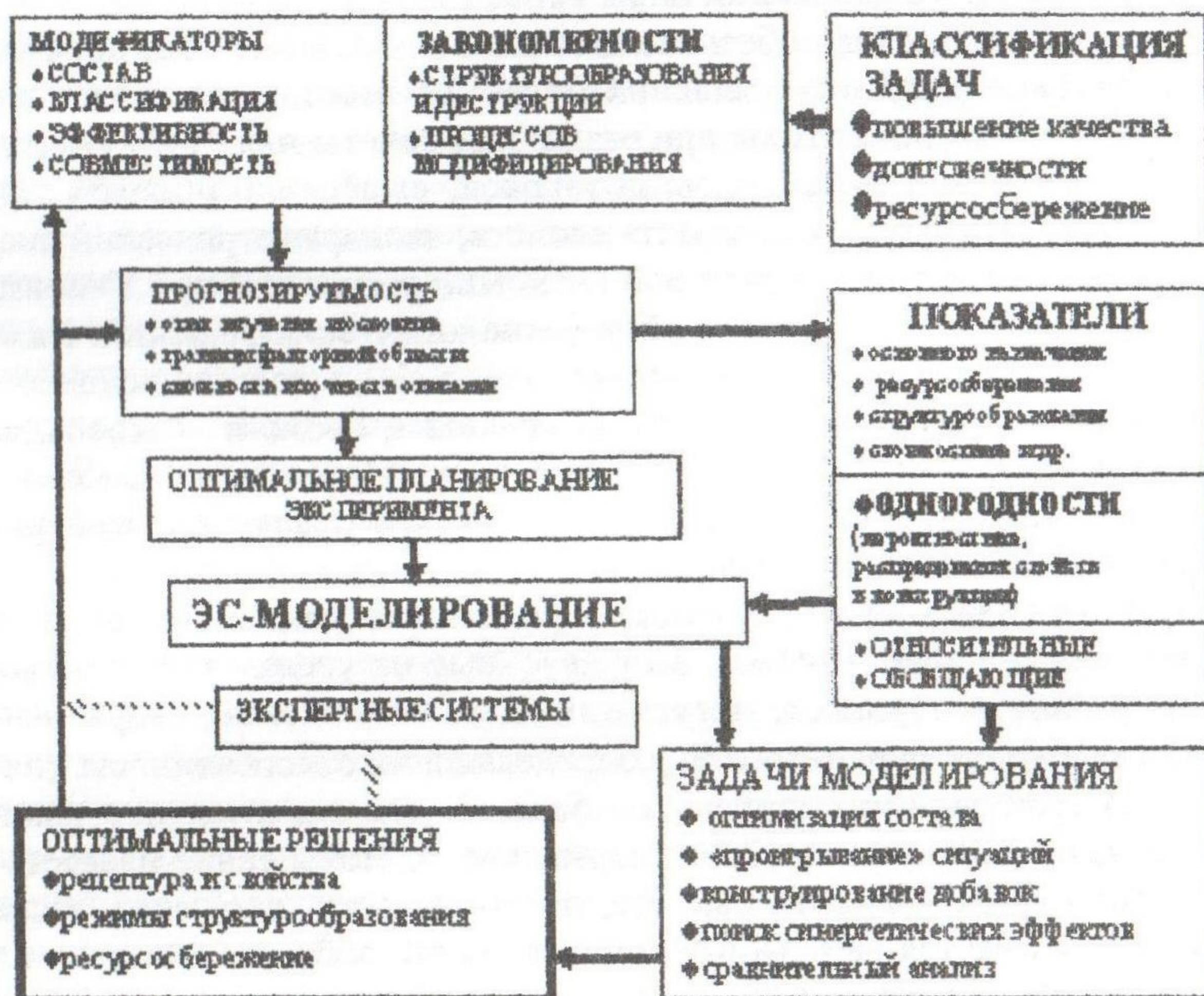


Рис.1 Схема использования моделей в задачах исследования добавок

В ходе компьютерного анализа по ЭСМ определяются области исследуемого многофакторного пространства, в которых та или иная

добавка обеспечивает заданные показатели качества, наиболее эффективна по одному или группе критериев, а также по относительным показателям – приростам свойств по отношению к «переменному» эталону (моделируемому бездобавочному бетону, бетону с эталонной добавкой) [5-9]. Помимо подобной оценки эффективности добавок «на множестве технологических ситуаций», модели типа  $k\{\Delta\} = Y\{\Delta\}$ :  $Y_{\text{эт}}$  применимы для определения эмпирических коэффициентов при расчете состава бетона, характеризующих особенности данной технологии.

Совместимость добавок учитывается в ЭСМ коэффициентами взаимодействий высоких порядков, а также специальными блоками структурированных моделей типа «смесь-технология-свойства», отражающими влияние дисперсности и состава минеральных компонентов, их взаимодействия с добавками иных типов [2, 5].

В блок методического обеспечения компьютерного поиска добавок входят типовые методики решения более 20 инженерных задач по ЭСМ [1], в т.ч. анализ добавок при различных сочетаниях РТ-факторов, расчет оптимальных переменных дозировок, выделение моделей эталонного бетона и моделей прироста свойств, изопараметрический анализ этих свойств, оценка возможной экономии ресурсов  $R$  при  $Y=\text{const}$ , а также многокритериальный выбор технологических решений. Важными элементами оценки интенсивности модифицирующих воздействий являются обобщающие показатели полей свойств – перепады, градиенты, экстремальные точки полей свойств [2], которые используются для сопоставления результатов как внутри отдельных экспериментов, так и между собой групп добавок.

Теоретические и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что инженерные решения, направленные на увеличение средних оценок свойств материалов, могут отличаться от решений, направленных на увеличение параметров  $R_{\alpha}$ , определяющих обеспеченность (надежность) этих свойств, причем тем больше, чем значительнее закон распределения  $f(R)$  отличается от нормального. Повышение надежности бетона (обеспеченности свойств, долговечности, снижения риска отказа) основывается на информации о влиянии добавок не только на средние оценки свойств, а и на характеристики распределения этих свойств. Так как информация о законах распределения в большинстве случаев отсутствует, для принятия решений используются вероятностные показатели  $Y_{\alpha}$ , определяемые по результатам многократно повторяемых физических экспериментов или с использованием методов компьютерной статистики при генерировании оценок свойств [2, 4].

По ЭС-моделям, описывающим влияние факторов  $X_i$  на средние показатели и вероятностные  $Y_\alpha$  принимаются технологические решения, гарантированные и для показателей качества, и для рецептурно-технологических факторов [2-4].

Предложенный подход, отражая и содержательную и формальную стороны процесса поиска оптимальных модификаторов, базирующийся на методах и средствах компьютерного материаловедения, направлен на выработку рациональных технологических рекомендаций, а также достижение качественно нового уровня информации о воздействии добавок, что способствует развитию научных основ модификации бетона.

*Некоторые методические и научные результаты.* На основе ЭС-моделей выявлены особенности и новые закономерности воздействия добавок (суперпластификаторов, ускорителей, стабилизаторов смеси, минеральных добавок и др., а также их комплексов) на свойства технологические и эксплуатационные свойства бетона, предложены рациональные составы модификаторов ряда материалов (ремонтные растворы, высокопрочный бетон, шлакосодержащий цемент и др.).

Моделями описаны комплексные эффекты добавок, которые заключаются, в частности, в существенном понижении эффективной вязкости смеси (система суперпластификатор + электролит) и повышении прочности цементных растворов (система суперпластификатор + микрокремнезем). При рациональном совмещении суперпластификаторов (СП) с модификаторами других классов (анализировались модели со сменяемыми, относительно С-3, химическими добавками) возможен синергетический эффект; для системы СП + электролит установлено понижение в 1,5 раза эффективной вязкости смеси  $\eta$  по сравнению с расчетной (аддитивной) от суммарного воздействия каждой из этих добавок. Равнопластичные (по расплыву конуса) модифицированные смеси имеют широкий набор упруго-вязких характеристик. Предельное напряжения сдвига возрастает в 15 раз, а модуль упругости вдвое при введении микрокремнезема (МК), но уменьшается в 2...3 раза при его совмещении с СП, который, в свою очередь, весьма эффективно регулирует модуль эластичности смесей.

Совместное влияние СП и ультрадисперсной добавки микрокремнезема учитывает специальный план в виде «кусеченного квадрата», исключающий из анализа нетехнологичные смеси при повышении концентраций этих добавок без изменения В/Ц [4]. По результатам моделирования вероятностных показателей показано, что модификаторы изменяют не только средние оценки реологических свойств, но и

*форму распределений этих свойств.* Повышение концентраций СП сопровождается ухудшением коэффициента вариации  $\eta$  при трансформации кривых  $p(\eta)$  в асимметричные. Однако при оптимальном совмещении с МК вариация снижается до  $v=4\%$ , отклонения опасных хвостовых значений  $\eta_a$  (риск  $\alpha=0,05$ ) уменьшаются, кривая стремится к нормальной. Вероятностные показатели  $P_{ma}$  более чувствительны к структурным изменениям, чем средние  $P_m$ ; они указали на непрерывное изменение однородности системы в процессе структурообразования. Так как влияние добавок на средние и вероятностные показатели отлично, области рецептурных решений при разработке композиций с повышенной обеспеченностью реологических свойств (в частности, торкрет растворов для ремонта градирен [5]) значительно сокращаются.

Исследования, сочетающие методы физико-химического анализа и ЭС-моделирования, позволили обосновать ряд перспективных добавок и дать объяснение выявленным модифицирующим эффектам. Введение на стадии помола вяжущего оптимальной комплексной добавки (состоящей из лигносульфоната, тиосульфата и роданида натрия) улучшает зерновой состав цемента, интенсифицирует процессы гидратации и модифицирует характеристики структуры, что в комплексе обеспечивает в ранние сроки твердения повышенную прочность шлакосодержащего цемента и бетона на его основе.

Особенность исследования – анализ по одной модели широкой гаммы цементов (от бездобавочных до шлакопортландцемента); для них определены условия улучшения фракционного состава, минимизации времени структурообразования, параметры тепловыделение, максимизации прочности и т.д..

*Модифицированные цементы с 10-30% шлака по прочности в ранние сроки сравнимы со стандартным цементом без минеральных добавок [6, 12].* Эффект модификации выражается и в компенсации потери прочности при замене части клинкера шлаком. При моделировании технологических ситуаций установлено, что прочность бетонов с 0,5% добавки, введенной при помоле, на 20% выше, чем для бетонов с аналогичной с добавкой, введенной с водой затворения смеси, или при  $R = \text{const}$  может быть уменьшена в 1,3...1,5 раза ее концентрация. Полученные результаты явились основанием для выпуска промышленной партии модифицированных шлакосодержащих цементов на цементном заводе, которые использованы при изготовлении железобетонных монолитных конструкций.

Исследовано влияние более 20 суперпластификаторов, отличающихся по химическому составу, строению, степени изученности и т.п. Для них получено более 1 тыс. зависимостей в виде ЭС-моделей, анализ которых позволил установить особенности и обобщить влияние на свойства бетона.

*Методика сравнительной оценки эффективности добавок по многофакторным моделям* позволяет (при существенной экономии опытов) на основе анализа изменения абсолютных и относительных показателей свойств бетона выявлять оптимальные добавки с учетом изменения уровней определяющих рецептурно-технологических факторов [12]. При сравнении добавок по данной методике определены преимущества ряда новых суперпластификаторов и выявлена закономерность влияния химического состава СП в процессе длительного твердения бетона. Результаты компьютерных тестов на моделях позволили адаптировать ряд добавок зарубежных фирм к региональным условиям производства бетона и уточнили области применения вновь синтезированных СП (СМС, СМЛ, СМФ и др.), что способствовало их оперативному внедрению в промышленности.

Исследованы эффекты взаимоусиления действия добавок суперпластификатора и микрокремнезема в условиях тепловлажностной обработки бетона, определены пределы изменения свойств бетона при изменении химического и гранулометрического состава микрокремнезема. Показана целесообразность составления смесей микрокремнеземов для улучшения свойств бетона и стабилизации качества добавки. Анализ диаграммам «тетраэдры на квадрате» определил пределы изменения свойств бетонов при изменении характеристик МК и выявил синергетически активные бинарные и тройные смеси. Траектория изменения координат  $R_{max}$  указала на определяющую роль дисперсность микрокремнезема в начальный период твердения, в дальнейшем резко возрастает роль  $S_iO_2$  [5, 12]. Для оценки возможности усиления совместного действия МК и СП смоделирован ряд ситуаций, связанных с изменением факторов рецептуры и технологии бетона. При изменении параметров тепловлажностной обработки условия синергизма (превышение фактического эффекта над аддитивным) достигаются при нефорсированных и “мягких” режимах ТВО, что обеспечивает наиболее высокую прочность бетона при дальнейшем его твердении [7].

Экспериментальная информация о распределении свойств бетона по высоте столбчатых элементов позволила оценить влияние пластифицирующе-стабилизирующих добавок на три группы обобщаю-

щих показателей *пространственного поля*, основанных на анализе поля как случайного множества, на анализе эпюры свойств по высоте столба, на *разделении систематической и случайной составляющих поля* [8,9]. Разделение критериев по этому признаку целесообразно при разработке новых способов повышения однородности бетона в конструкциях, в первую очередь при оптимизации составов антиседиментационных добавок. Комплексы ЭС-моделей показателей однородности полей позволили выявить новые стороны влияния суперпластификатора и эфира целлюлозы при изменении состава бетона, способа бетонирования, количества и вида заполнителя и т.д. [8-9].

Для рациональной гранулометрии заполнителя в керамзитобетоне оптимизация состава комплексной добавки позволила уменьшить систематическую составляющую с 13 до 1%, а случайную – с 10-23 до 1%, и получить практически равномерное линейное поле свойств бетона [8]. Рациональное соотношение ингредиентов при выборе добавки зависит от инженерного обоснования уменьшения случайной и/или систематической составляющих линейного поля свойств в конкретном изделии или его элементе.

*Анализ стойкости бетона* проведен по многофакторным моделям со сменяемыми жидкими агрессивными средами [4,10], в которые включены как сами среды, так и рецептура бетона, подверженного их воздействию (при многократном увлажнении и высушивании). Вид и концентрация моделируемых растворов охватывают возможный химический состав более 20-ти природных и производственных сред. По ЭСМ выявлены составы бетона повышенной стойкости при контактировании с морской водой, стоками черной и цветной металлургии, жидкостями сельскохозяйственных зданий и др.[4]. Индивидуальное воздействие компонентов среды (сульфат ионов, хлорид ионов и др.) в ряде случаев может быть более опасным, чем совместное влияние.

Под влиянием среды происходит увеличение разброса оценок свойств, что может свидетельствовать о повышении расшатываемости структуры. Оптимальные полифункциональные добавки влияют положительно не только на коэффициент вариации, но и улучшают распределение прочности в сторону уменьшения опасных хвостовых значений, нивелируя негативное воздействие среды. Статистическая обобщающая характеристика –«относительная граница»

$$\gamma_{95}\{W\} = W_{95} / \bar{W},$$
 использована для оценки однородности структуры в силу существенного отклонения распределения  $W$  от нормального

[10]. Резкий рост  $\gamma_{95}$  (от 3 до 9 раз) в ходе циклических испытаний говорит об увеличении длины опасных положительных хвостов распределений  $W$ , а, следовательно, о расшатывании структуры и повышении вероятности возникновения локальных отказов материалов в конструкции. При оптимальном управлении составом комплексного модификатора С-3+СНВ относительная граница уменьшается, что обеспечило получение цементно-песчаной матрицы сталефибробетона с гарантированным уровнем эксплуатационного качества [10].

### *Практические результаты*

. Разработки отражены в двух научных изданиях [1,12], 5 брошюрах, авторских свидетельствах, используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров, в исследовательских дипломных работах, при подготовке кандидатских диссертаций аспирантами. Элементы разработанного подхода реализованы при создании новых добавок (НИИЖБ, ЗАО «Полимод», ООО Будиндустрия). Они учтены в нормативных документах (ГОСТ 30459-96) и при разработке технологических рекомендаций. При использовании рекомендованных добавок на предприятиях сборного и монолитного бетона для повышения качества продукции и экономии ресурсов (цемента, тепловой энергии и др.) средний экономический эффект составил 5 грн./ $m^3$ . Информационные возможности накопленных ЭСМ используются с целью создания экспертных систем, позволяющих учитывать конкретные технико-экономических условия изготовления бетона [11].

### *Литература*

1. Современные методы оптимизации композиционных материалов / Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Коваль С.В. и др.- Киев:Будівельник, 1983, 144 с.
2. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов / В.А.Вознесенский, Т.В.Ляшенко, Я.П.Иванов, И.И.Николов. – Киев:Будівельник. 1989. –240 с.
3. Коваль С.В. Повышение эффективности использования добавок в технологии бетона на основе моделирования и компьютерного поиска оптимальных рецептур /Строительные материалы и изделия, 2003, № 6. -С.26-28.

4. Экспериментально-статистическое моделирование и оптимизация вероятностных показателей качества строительных композитов /В.А.Вознесенский, С.В.Коваль, Т.В.Ляшенко, В.А.Феофанов. -Киев: «Знание», 1991. -24 с.
5. Kowal S. Zur Auswahl optimaler Rezepturen bei der Steuerung rheologischer Eigenschaften von Morteln // 13 Int. Baustofftagung (Ibausil). -Band 2. - Weimar:Bauhaus-Universitat. - 1997. - S.489-494.
6. Usherov-Marshak A., Koval S., Babayevskaya T. Concretes on the basis of portland cement, modified by chemical admixtures //15 Int. Baustofftagung (Ibausil). - Weimar: Bauhaus-Universitat. - 2003.-S.
7. Коваль С.В. Анализ синергетических взаимодействий в системе комплексной добавки под влиянием технологических факторов // Моделирование и оптимизация в материаловедении. -Одесса: Астропринт, 2001.-С.58-60.
8. The Application of Experimental Statistical Models to Multicriterion Desing of Claidite Concrete / V.Voznesensky, S.Koval, T.Liashenko, V.Kushneruk // Structural Lighveight Aggregate Concrete: Proc.Int.Symp. – Oslo, 1995. -S.260-272.
9. Коваль С.В., Кушнерук В.И. Управление однородностью бетона в вертикально-формуемых сборных и монолитных конструкциях //Мат-лы I Всеукр. научно-практ. конф. «Научно-практические проблемы современного железобетона»- Киев: НИИСК, 2000. -С.235-237.
10. Изопараметрический анализ кинетики изменения вероятностных показателей водопоглощения мелкозернистого бетона с полифункциональной добавкой /В.А.Вознесенский, С.В.Коваль Коваль, Т.В.Ляшенко и др. //Работоспособность строительных материалов при воздействии различных эксплуатационных факторов: Межвуз. сб. – Казань.-1990. –С.54-60.
11. Коваль С.В., Савченко С.В. Версия компьютерной системы выбора добавок для изготовления модифицированного бетона // Моделирование и оптимизация в материаловедении. - Одесса: Астропринт, 2003.-С.60.
12. Химические и минеральные добавки в бетоны //А.В.Ушеров-Маршак, В.Г.Батраков, М.А.Саницкий, С.В.Коваль и др. -Харьков: Колорит, 240 с.