

АНАЛИЗ ПОЛЕЙ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ДОБАВКИ И ПОЛИМЕРНОЙ ФИБРЫ ПО КРИТЕРИЮ УДАРОСТОЙКОСТИ ЦЕМЕНТНО-ПЕСЧАНОГО КОМПОЗИТА

*Вознесенский В.А., Лапина О.И., Ляшенко Т.В., Попов О.А.
(Одесса)*

Рассмотрен универсальный подход к проведению вычислительных экспериментов по оценке относительной эффективности модификаторов матриц и наполнителей, влияние которых на критерии качества композитов описывается ЭС-моделями.

Введение. Модификация композитов за счет химических добавок в матрицу и изменения фракционного состава наполнителей - одно из приоритетных направлений повышения качества готовых изделий и эффективности их технологии. Поскольку номенклатура добавок (в том числе специализированных, полифункциональных и т.д.) и наполнителей (существенно отличных по химическому составу зерен и фибр, по их геометрии и поверхностной обработке и т.д.) быстро расширяется, то возрастает необходимость в разработке методов сравнительного анализа результатов модификации. Проблема усугубляется не только конкуренцией фирм-производителей, но и конъюнктурными заключениями многих исследовательских работ. Некоторые предложения по использованию экспериментально-статистических моделей (ЭС-моделей) для оценки эффективности модификаторов были сформулированы в 1975-83 гг [1; 2, §1.5, §5.1-3]. Новые возможности вычислительной техники и принятие материаловедением ряда нетривиальных положений (вычислительный эксперимент, компьютерное материаловедение, поле свойств материала и т.п.) позволили в последнее пятилетие [3] существенно повысить полезность ЭС-моделей для сравнительного анализа результатов модификации.

Натурный эксперимент и первичная ЭС-модель. На одном из этапов комплексного исследования цементных композитов для ремонтных работ [4] варьировались три фактора по D-оптимальному 12-ти точечному плану (в табл. 1 подчеркнуты строки 1,3,...,27).

Доля крупнозернистого песка Π_k/Π в общей массе песка (при постоянном его отношении к цементу 3:1) изменялось в диапазоне $X_1 = 0.6 \pm 0.2$. Цементная матрица, модифицировалась (при постоянном Ц/В=1.64) порош-

кообразной поливинилацетатной (ПВА) добавкой VinparasT RE 523 Z фирмы Wacker Polymer Systems, которая варьировалась в пределах $X_2 = 5 \pm 5$

Таблица 1. Результаты натурального и вычислительного экспериментов

Номер строки	Координаты точек			Эксперимент			Отклонение абсолютное и относительное		Относительная эффективность модификаторов		
				натурный	вычислительный						
	x_1	x_2	x_3		T	кT	T	ΔT	δT	$K_T\{PF\}$	$K_T\{P\}$
1	-1	-1	-1	1.5	-2.699	1.26	0.24	0.16	1	1	-1
2	-1	-1	0		-1.717	3.05			2.42	1	0.00
3	-1	-1	1	6	-0.735	6.48	-0.48	-0.08	5.14	1	0.79
4	-1	0	-1		-2.152	2.08			1.65	1.65	0
5	-1	0	0	4.8	-1.101	4.99	-0.19	-0.04	3.96	1.64	0.00
6	-1	0	1		-0.050	9.75			7.73	1.50	0.48
7	-1	1	-1	2.4	-1.963	2.46	-0.06	-0.03	1.95	1.95	0
8	-1	1	0		-0.843	6.02			4.77	1.98	0.00
9	-1	1	1	11.4	0.277	11.38	0.02	0.00	9.02	1.76	0.41
10	0	-1	-1	2.4	-1.868	2.68	-0.28	-0.11	1	1	0
11	0	-1	0		-0.886	5.84			2.18	1	0.00
12	0	-1	1		0.096	10.48			3.92	1	0.37
13	0	0	-1		-1.210	4.59			1.72	1.72	0
14	0	0	0		-0.159	9.21			3.44	1.58	0.00
15	0	0	1	14.4	0.892	14.19	0.21	0.01	5.30	1.35	0.22
16	0	1	-1		-0.910	5.74			2.15	2.15	0
17	0	1	0	11.4	0.210	11.05	0.35	0.03	4.13	1.89	0.00
18	0	1	1		1.33	15.82			5.91	1.51	0.17
19	1	-1	-1	1.2	-2.703	1.26	-0.06	-0.05	1	1	-1
20	1	-1	0		-1.721	3.03			2.42	1	0.00
21	1	-1	1	6.9	-0.739	6.46	0.44	0.06	5.15	1	0.80
22	1	0	-1		-1.934	2.53			2.01	2.01	0
23	1	0	0		-0.883	5.85			4.66	1.93	0.00
24	1	0	1		0.168	10.84			8.63	1.68	0.40
25	1	1	-1	3.6	-1.523	3.58	0.02	0.01	2.85	2.85	0
26	1	1	0		-0.403	8.01			6.38	2.64	0.00
27	1	1	1	13.2	0.717	13.44	-0.24	-0.02	10.70	2.08	0.28

массовых частей (м.ч.) на 100 м.ч. цемента, а остальные модификаторы – метилцеллюлоза, суперпластификатор и активспениватель – были зафиксированы соответственно на уровнях 0.2, 0.8 и 0.3 м.ч. Кроме зернистого на-

полнителя в матрицу вводилась тонкая (диаметр 14 мкм) полимерная фибра Kuralon T RM 182x6, ее содержание варьировалось в диапазонах $0 \leq X_3 \leq 2.12$ м. ч.

Планирование эксперимента имело две основные особенности. Во-первых, нижний уровень и ПВА-добавки и фибры (в соответствии с рекомендациями [2] для поисковых этапов исследований) соответствовал эталонным композитам ($X_2 = X_3 = 0$ или $x_2 = x_3 = -1$). Во-вторых, использован несимметричный план, ориентированный так (табл.1), чтобы 8 точек имели хотя бы одну координату x_2 или x_3 на эталонном уровне. Поскольку композиты предназначались для ремонта специальных (аэродромных) конструкций, в комплекс контролируемых свойств входило сопротивление удару T , Дж (Toughness factor), оцениваемое на копре с падающим бойком. Ударостойкость T в натурном эксперименте (табл.1) оказалась очень чувствительной к варьируемым факторам (изменение на порядок), поэтому в соответствии с рекомендациями [5] при моделировании использовано специальное преобразование $\alpha(T) = \ln(p/(1-p))$, где $p = T/20$ (причем знаменатель выбран несколько выше верхней границы значений T , встречающихся во всех сериях эксперимента). Получена, первичная модель которая адекватно описывает поле

$$\alpha T = -0.16 + 0.11x_1 - 0.83x_1^2 + 0.11x_1x_2 + 0.54x_2 - 0.18x_2^2 + 0.07x_2x_3 + 1.05x_3 \quad (1)$$

ударостойкости (рис.1) с экстремумами $T_{\max} = 15.9$ Дж ($\alpha T = 1.34$ при $x_1 = +0.13$, $x_2 = x_3 = +1$) и $T_{\min} = 1.3$ Дж ($\alpha T = -2.70$ при $x_1 = +1$, $x_2 = x_3 = -1$). Градиент поля [6] $\nabla T = 4.9$ (Дж на единицу факторного пространства соответствует росту T в 12 раз. Эффект достигается при одновременном введении на верхних уровнях ПВА-добавки и фибры; эффект максимален при оптимальной гранулометрии песка с 60-63% крупных зерен; при этом возникает дополнительный прирост T за счет синергизма (оценки $b_{23} > 0$ и $b_{12} > 0$).

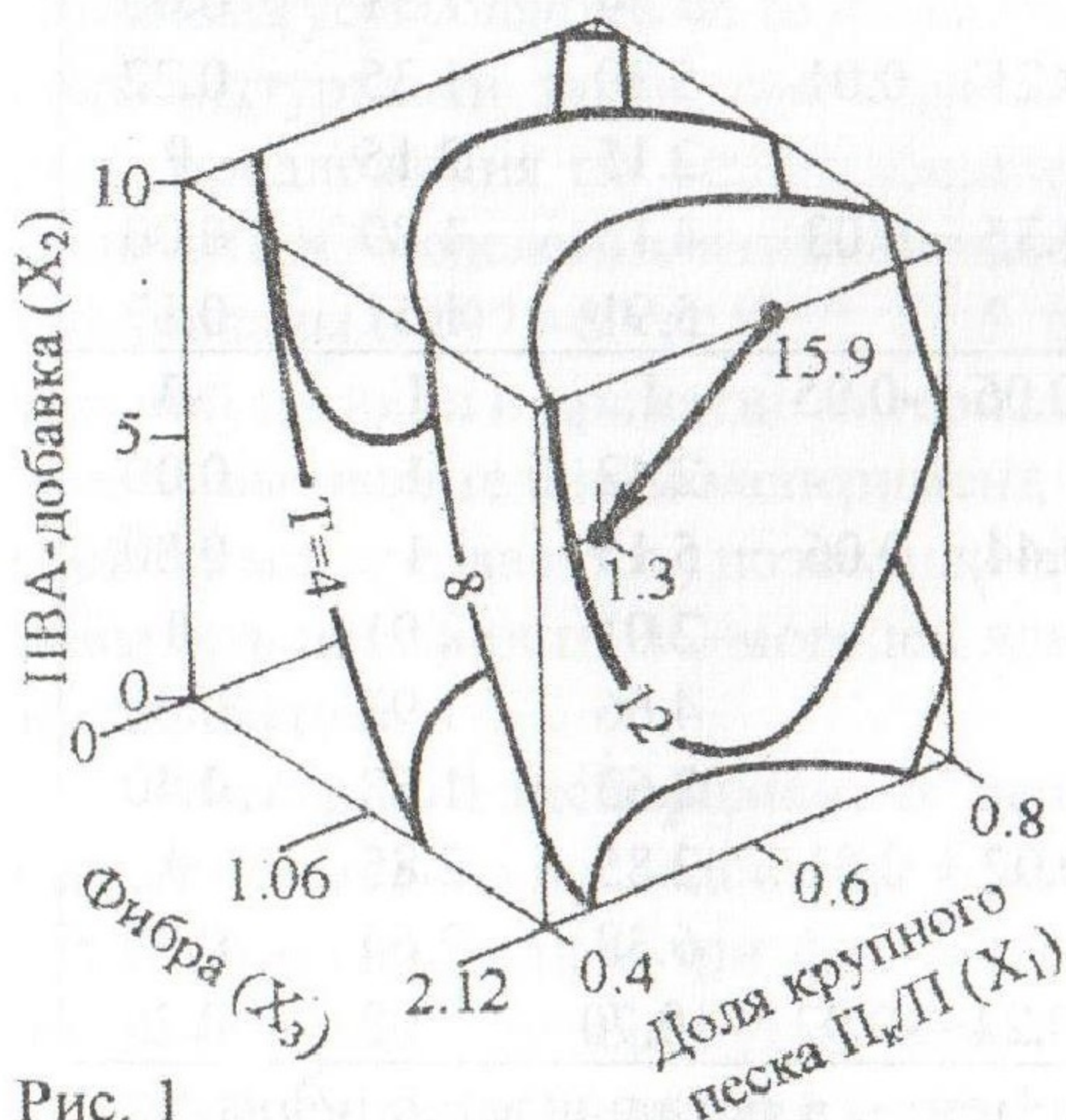


Рис. 1

Модель (1) позволяет оценить относительную эффективность одновременного введения ПВА-добавки (Р) и фибры (F) (индекс $K_T\{PF\}$), а также введение

Вычислительный эксперимент и вторичные модели относительной эффективности модификаторов. Мо-

добавки в композиты, содержащие фибру (индекс $K_T\{P\}$) и введение фибры в композиции с поливинилацетатом (индекс $K_T\{F\}$).

Каждый из показателей относительной эффективности является дробно-рациональной функцией [2, с.44], в числителе которой модель (1), а в знаменателе ЭС-модель, полученная из первичной при подстановке $x_2 = -1$ и/или $x_3 = -1$. Чтобы описать эту функцию полиномом с точностью не хуже, чем у первичной модели, требуется уже не квадратичная, а неполная кубическая или биквадратная модели. Построить такие вторичные модели по N данным натурального эксперимента, как правило, невозможно из-за ограниченности его объема. Однако эта трудность легко преодолевается в вычислительном эксперименте, выполняемом по одному из оптимальных планов, допускающих построение многофакторных моделей высоких степеней с числом эффектов L .

Алгоритм вычислительного эксперимента отражен в табл.1. Выбирается план, удовлетворяющий $N > L$ и содержащий необходимые эталонные точки – в табл.1 приведен 27-точечный план ПФЭ 3^3 , по которому можно построить неполную кубическую модель с $L \leq 17$.

По модели (1) рассчитываются 27 значений T и соответствующие им значения ударостойкости $T = 20 * e^{aT} / (1 - e^{aT})$.

Для назначения границ подобласти “безразличия”, в которой модифицированные композиты не могут быть отличены от эталонных ($K_T = 1$), необходима информация о погрешностях модели (1). В табл.1 рассчитаны 12 абсолютных DT и относительных δT отклонений расчетных значений от данных натурального эксперимента T , по которым оцениваются относительные ошибки первичной модели - средняя $\delta\{T(1)\} = 0.068$ и максимальная $(\delta T)_{\max} = 0.16$. С учетом этих величин, а также риска α [6] диапазон безразличия для K_T принят от 0.8 до 1.2.

Для получения уровней K_T нужно значение T в каждой строке плана разделить на T в строке, соответствующую эталонам, по отношению к которым данная эффективность определяется. В частности, уровни $K_T\{F\}$ определены делением на строки, содержащие $x_3 = -1$ (составы без фибры). Так, T в строках плана 2 и 3 разделены на T в первой строке; T в строках 5 и 6 разделены на T в строке 4 и т.д.

По 27 значениям $K_T\{F\}$ построена вторичная неполная кубическая модель с 13 эффектами, отличными от нуля при генерируемой ошибке эксперимента [7] $s_e = 0.118$

$$K_T\{F\} = 1.83 + 0.56x_1^2 - 0.09x_1x_2 - 0.10x_1x_3 + 0.67x_1^2x_3 - 0.07x_2 + 0.08x_2^2 - 0.26x_2x_3 + 0.10x_2^2x_3 + 1.06x_3 + 0.32x_3^2 - 0.19x_2x_3^2 - 0.11x_1x_2x_3. \quad (2)$$

Она описывает поле (рис. 2в) относительной эффективности дисперсного армирования полимерной фиброй композитов, содержащих порошкообразную ПВА-добавку в диапазоне от 0 до 10%. Максимум эффективности (прирост в 5.2 раза) наблюдается у композитов с преобладанием крупных зерен песка, без ПВА-добавки. Минимальный $K_T\{F\} \approx 1$ распределен по всей плоскости $x_3 = -1$ (задняя грань куба на рис. 2в), которая входит в подобласть безразличия ($0.8 \leq K_T \leq 1.2$).

Аналогично построены модели эффективности, изоповерхности которых показаны на рис. 2а-б. Результаты не требуют особых комментариев, однако, следует отметить невысокую эффективность ПВА-добавки в средней части шкалы Π_k/Π , где зерновой состав песков обеспечивает их наименьшую пустотность.

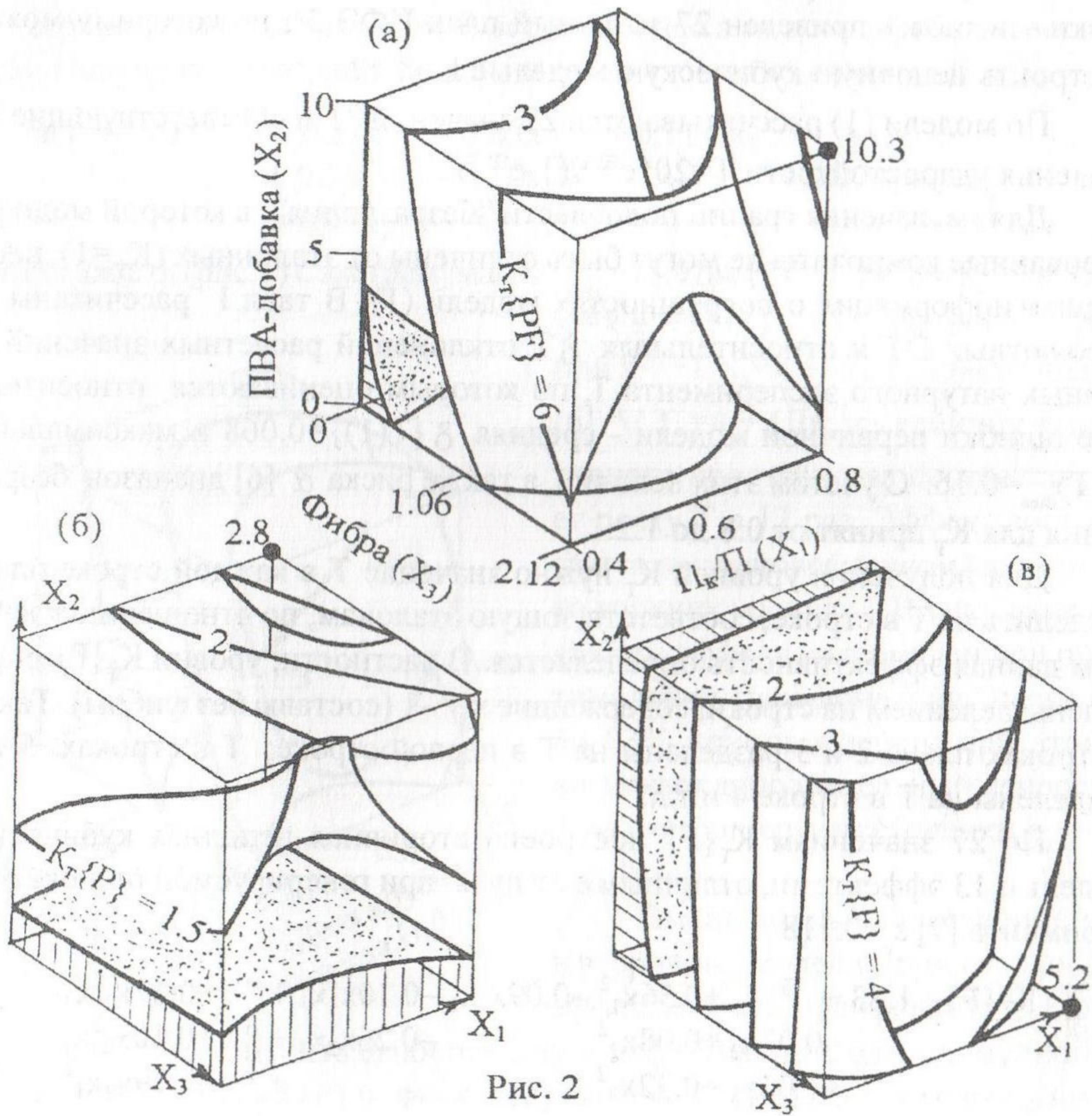


Рис. 2

Вторичные модели относительной эффективности смены вида модификаторов. В натурном эксперименте [3] были исследованы различные виды модификаторов. В частности, ПВА-добавка вводилась не только в виде порошка (P_p), но и в виде эмульсии (P_E), а одной из альтернатив фибре диаметром 14 мкм (F_{14}) была фибра той же фирмы диаметром 200 мкм (F_{200}).

После построения для модификаторов P_p (при сохранении F_{14}) и F_{200} (при сохранении P_p) таблиц, аналогичных табл.1, вычислительные эксперименты целесообразно продолжить, рассчитав эффективность смены вида модификаторов.

Для сравнения добавок ПВА в виде порошка и эмульсии достаточно найти отношение значений в колонках $K\{P\}$ и построить модель индекса $K\{P_p/P_E\}$, изоповерхности которой показаны на рис. 3а.

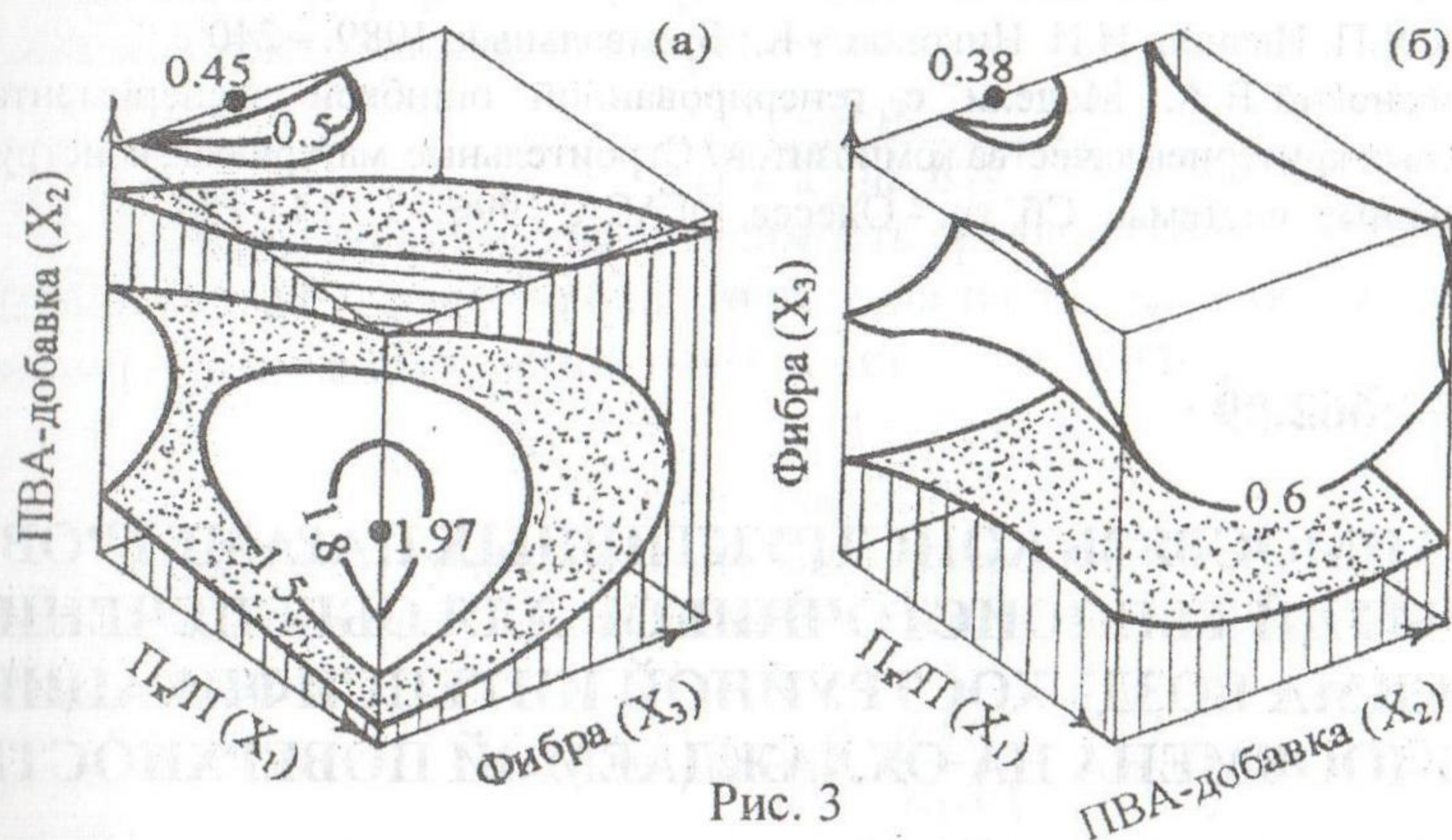


Рис. 3

Подобласть безразличия (в отличие от ситуаций, рассмотренных на рис.2) разделяет факторное пространство на две части. При небольшом содержании фибры (особенно с сочетанием с крупными зернами песка) повышение ударостойкости за счет введения порошкообразной ПВА-добавки существенно больше, чем при эмульсионной добавке. При большой дозировке эмульсии в композиты с повышенным содержанием фибры и мелких зерен в песке она оказывается эффективнее чем редиспергируемая добавка.

Для сравнительной оценки двух видов фибры достаточно найти отношение значений в колонках $K\{F\}$ и построить модель индекса $K\{F_{200}/F_{14}\}$, изоповерхности которой показаны на рис.3б. Они однозначно свидетельствуют против введения в цементно-песчаные композиты для повышения их ударостойкости утолщенных фибр.

Литература

1. Вознесенский В.А. Статистический поиск оптимальных химических добавок // Шестой международный конгресс по химии цемента. - Т.2. – Кн.2. – М., Стройиздат, 1976. – С. 14-18.
2. Современные методы оптимизации композиционных материалов/ Под ред. В.А. Вознесенского – К., Будівельник, 1983. –144 с.
3. Lyashenko T., Voznesensky V., Qawasmeh K. Experimental-Statistical Modeling and Analysis of Properties of Mortars with Additives // Proc. 13 Ibausil - Weimar, 1997, V.2. - P. 607-618.
4. Попов О.А. Оптимизация свойств цементных композитов с полимерной фиброй для ремонтных работ / Дис...канд. техн. наук: 05.23.05. - Одесса, 2000. - ...с.
5. Вознесенский В.А. Несколько полезных “отмычек” при извлечении информации из ЭС-моделей / Оптимизация в материаловедении: Мат-лы 38 межд. сем. - Одесса. Астропринт, 1999. – С. 7-9.
6. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П. Иванов, И.И. Николов. - К.: Будивельник, 1989. - 240 с.
7. Вознесенский В.А. Модели с генерированной ошибкой эксперимента для специальных критериев качества композитов / Строительные материалы, конструкции и инженерные системы: Сб. тр. - Одесса, ОГАСА, 1996. - С. 144-155.