

УДК 666.9 : 532.1 : 517.8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО ПРИ АНАЛИЗЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ПОЛЯМИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ОТДЕЛОЧНЫХ РАБОТ

Ляшенко Т.В., Вознесенский В.А., Пищева Т.И. (Одесса)

Я. Иванов (Болгарская академия наук)

На основе натурального и вычислительного экспериментов определены рецептурные условия изменения корреляционной связи между реологическими показателями полимерцементных композиций.

Введение. Методика вычислительных экспериментов с комплексами экспериментально-статистических моделей (ЭС-моделей), основанная на концепции полей свойств материала [1-3] и методе Монте-Карло, позволила получить нетривиальные материаловедческие результаты для композитов с хрупкими матрицами [2-7]. При решении задач о взаимосвязи полей двух свойств вычислительный эксперимент включает как минимум три процедуры. Во-первых, методом Монте-Карло в факторной области выбирается случайная точка. Во-вторых, по моделям, описывающим поля, в этой точке рассчитываются уровни двух гипотетически взаимосвязанных свойств. В третьих, расчетные значения из модельно-детерминированных величин переводятся в две случайные, за счет генерации "помех", учитывающих ошибки эксперимента и координаты случайной точки. Повторение вышеуказанных процедур дает множество N случайных точек на двух случайных полях. Полученные в результате

генерирования N пар значений позволяют определить точечные и интервальные статистические оценки, необходимые для инженерных выводов о свойствах материала.

ЭС-модели более 20 лет эффективно применяются при исследованиях реологии минеральных и полимерных композиций. Результаты представлялись на конференциях в Болгарии, Испании, Германии, Мексике, Словении и др.

Вычислительный эксперимент в реологии вызывает особый интерес, поскольку в нем может использоваться комплекс моделей разной природы [8] — константы в квазифундаментальных реологических моделях заменяются ЭС-моделями, описывающими влияние рецептурно-технологических и других факторов.

Условия натурального эксперимента. В связи с расширяющимся применением сухих строительных смесей проведен многокритериальный анализ композиций [9], в состав которых введены модифицирующие добавки — выпускаемые фирмой Wacker Polymer Systems релаксифицируемые порошки (РП) Vinparas® на основе полимеров винилового эфира [10]: RE 523 Z — сополимер винилацетата и этилена (далее V_{523}), рекомендуемый для ремонтных работ; RI 551 Z — сополимер винилхлорида, этилена и виниллаурата (далее V_{551}), вводимый в композиции для отделочных работ.

Натурные реологические эксперименты с 26 цементно-песчаными смесями (цемент : кварцевый наполнитель 1:1.5 при $B.C=0.51$), модифицированными РП, метилцеллюлозой и полипропиленовой фиброй (диаметр 14 мкм, длина 12.5 мм), выполнены в Центральной лаборатории физико-химической механики Болгарской академии наук [9].

В диапазоне градиентов скорости деформаций $1 \leq \dot{\gamma} \leq 134 \text{ с}^{-1}$ на ротационном вискозиметре “Rotatron BRABENDER” получены кривые напряжения сдвига $\tau(\dot{\gamma})$ и эффективной вязкости $\eta(\dot{\gamma})$. Ротатрон автоматически фиксировал $\tau(\dot{\gamma})$ при увеличении градиента $\dot{\gamma}$, а затем при его уменьшении. На рис.1 показаны две петли гистерезиса для композитов с добавкой V_{551} . В композиции # 19 содержание модификаторов на верхних уровнях, а у композиции # 4 — на средних.

Площади A_u и A_d под кривыми $\tau(\dot{\gamma})$ имеют размерность “удельной энергии” (кВт/м^3) [11], а их разность $A = A_u - A_d$ является мерой тиксотропии неньютоновской жидкости [12]. При анализе реологических кривых допускалась гипотеза о том, что при увеличении градиента $\dot{\gamma}$ от 1 до 134 с^{-1} исследуемые смеси ведут себя как неньютоновские псевдопластические жидкости, и изменение их эффективной вязкости может быть описано моделью Оствальда-Вейля [11] $\eta = K(\dot{\gamma})^m$. Лишь у трех композиций с малой добавкой метилцеллюлозы при повышенном содержании фибры ошибки описания “верхних” кривых такой

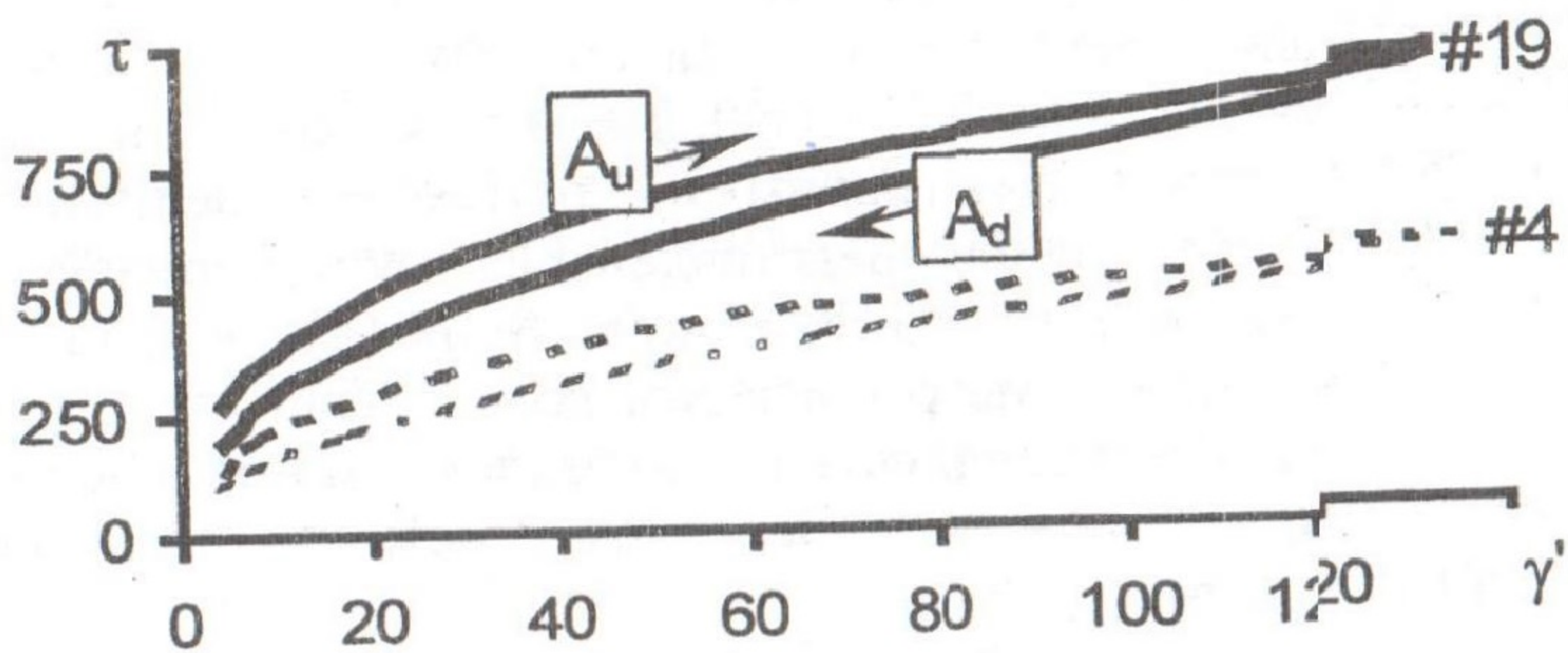


Рис.1

моделью превышают 10%, что позволяет считать ее вполне работоспособной для исследованных технологических смесей при $1 \leq \dot{\gamma} \leq 134 \text{ с}^{-1}$.

Коэффициент K равен вязкости η_1 , $\text{Pa} \cdot \text{с}$, при $\dot{\gamma} = 1 \text{ с}^{-1}$, а показатель m является оценкой темпа разрушения структуры при сдвиговых деформациях. Чем больше $|m|$, тем менее устойчива структура.

В дополнение к этим реологическим показателям предложен и промоделирован параметр $\Omega_A = 100A/A_u$, характеризующий относительные потери энергии деформации за счет восстановления структуры. По нашему мнению, Ω_A должна меньше зависеть от эффективной вязкости смеси и от диапазона градиента скорости деформаций.

Пятифакторный план эксперимента содержал 26 опытов. Количество $V_{\text{ппарас}} X_1 = D$ изменялось по логарифмической шкале на уровнях $D=5$, $D=9$ и $D=16.2$ м.ч. и нормализовалось как $x_1 = (\ln D - 2.20) / 0.59$. Нижний уровень $x_2 = -1$ соответствовал V_{523} , верхний ($x_2 = +1$) - V_{551} , а средний ($x_2 = 0$) - их равным долям в смеси. Количество метилцеллюлозы, двух условных молекулярных масс - 15000 (далее M_{15}) и 40000 (M_{40}), варьировалось в диапазоне $X_3 = M = 0.6 \pm 0.4$; переход от M_{15} к M_{40} был четвертым фактором, учитываемым аналогично X_2 . Добавка фибры $X_5 = F = 1 \pm 1$, так же как X_1 и X_3 , нормализовалась стандартно как $x_i = (X_i - X_{oi}) / \Delta X_i$. Уровни выбраны так, чтобы в область эксперимента попадали соотношения, рекомендуемые как для отделочных, так и для ремонтных композиций.

ЭС-модели влияния состава композиции на ее реологические показатели. Пятифакторные модели построены с использованием генерируемой ошибки эксперимента s [13] и содержат только значимые коэффициенты (односторонний риск $\alpha = 0.05$). Все реологические параметры весьма чувствительны к изменению состава смесей, а координаты экстремумов полей не совпадают.

Для перехода к одному из модификаторов нужно подставить в пятифакторные модели $x_2 = -1$ при использовании порошка V_{523} или $x_2 = +1$ для порошка RI 551Z, рекомендуемого в отделочные композиции.

Так, в частности, для темпа разрушения структуры $m^*=1000|m|$ и относительного показателя Ω_A тиксотропии смеси с порошком RI 551Z были получены модели (1) и (2), в которых знак "°" поставлен на месте эффектов статистически равных нулю. Исходя из целей вычислительных экспериментов, модели представлены в структурированной форме [3] с выделением двух групп факторов. Блок (а) описывает влияние на реологический параметр массовых долей $V_{ппарас}$ и фибры. Влияние количества метилцеллюлозы и ее молекулярной массы описывается блоком (b), а происходящие при этом изменения степени влияния V_{551} и фибры – блоком (с).

$m^*=728$	$\begin{matrix} + 8x_1 & \circ & \circ \\ + 39x_5 & \circ & \end{matrix} \quad (a)$	$\begin{matrix} \circ \\ - 20x_1x_4 \\ - 9x_3x_5 \\ \circ \end{matrix} \quad (c)$	(1)
	$\begin{matrix} + 42x_3 & \circ & + 6x_3x_4 \\ + 19x_4 & - 32x_4^2 & \end{matrix} \quad (b)$		
$\Omega_A=12.5$	$\begin{matrix} - 0.1x_1 & \circ & - 2.0x_1x_5 \\ + 6.7x_5 & + 7.4x_5^2 & \end{matrix} \quad (a)$	$\begin{matrix} + 4.1x_1x_3 \\ - 2.0x_1x_4 \\ \circ \\ - 2.0x_4x_5 \\ \circ \end{matrix} \quad (c)$	(2)
	$\begin{matrix} - 4.2x_3 + 2.2x_3^2 & \circ \\ - 0.9x_4 & \circ & \end{matrix} \quad (b)$		

Корреляция между темпом разрушения смеси m^* и тиксотропией Ω_A . Анализ взаимосвязи между этими безразмерными реологическими параметрами полезен по двум причинам.

Оба параметра характеризуют способность псевдопластической жидкости сопротивляться сдвиговым деформациям как разрушающим, так и восстанавливающим структурные взаимодействия между ее ингредиентами.

Оценка тиксотропии смесей требует современных реометров, в то же время, значение m^* может быть оценено по двум измерениям на любом вискозиметре с изменяемым γ' . Анализ корреляции между m^* и Ω_A расширяет возможности экспресс-контроля отделочных композиций.

Взаимосвязь 26 значений m^* и Ω_A в натурном эксперименте не обнаруживается, причем коэффициенты детерминации равны и при нелинейной гипотезе $R^2_Q=0.07$ и при линейной $R^2_L=(r\{m^*,\Omega_A\}=-0.26)^2$. Для выявления взаимосвязи между m^* и Ω_A для композиций с фиксированным типом добавки RI 551 Z целесообразно провести вычислительные эксперименты с ЭС-моделями (1) и (2).

На первом этапе вычислительного эксперимента генерированы 1000 случайных точек в четырехфакторном пространстве $\{x_1, x_3, x_4, x_5\}$ и проанализирована взаимосвязь случайных полей m^* и Ω_A , образованных

с учетом ошибок эксперимента $s_{na}\{m^*\}=12.3$ и $s_{na}\{\Omega_A\}=2.06$. Эта 1000 пар значений m^* и Ω_A показана на рис. 2. Связь между m^* или Ω_A по-прежнему не обнаруживается; коэффициент детерминации при гипотезе линейности R^2_L и при гипотезе нелинейности R^2_Q близок к нулю.

Затруднительно корректно определить (аналитически или таблично) для коэффициента корреляции $r\{m^*, \Omega_A\}$ доверительные интервалы, в частности, важнейшие для инженеров квантили $q_{0.05}$ и $q_{0.95}$, соответствующие риску $\alpha = 0.05$ и $\alpha = 0.95$, а также медиану Me ($q_{0.50}$, при $\alpha = 0.50$), поскольку анализ показал, что распределения генерированных случайных значений m^* или Ω_A существенно отклоняются от нормального закона. Поэтому на втором этапе для вычислительного эксперимента использован иной алгоритм.

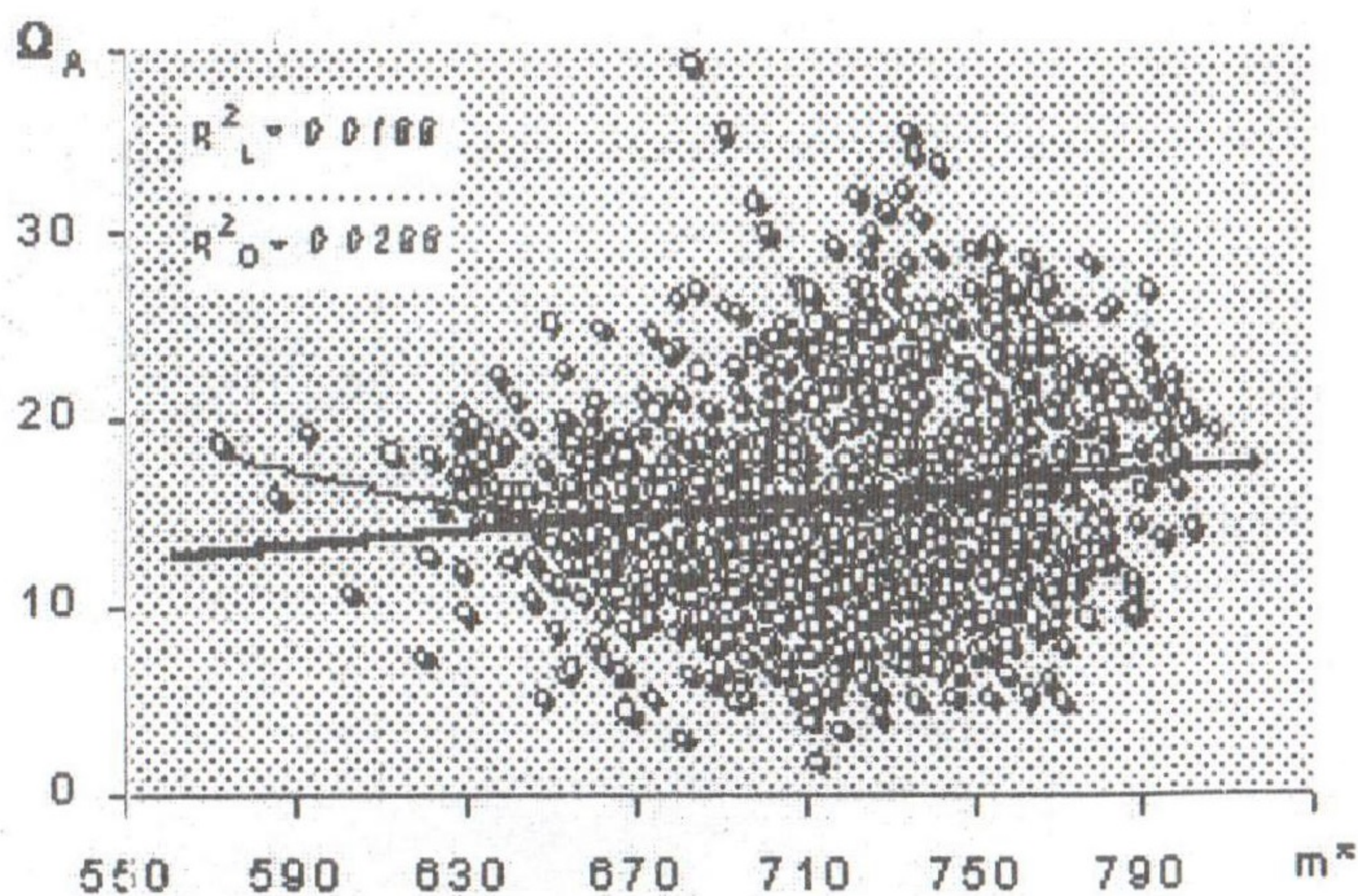


Рис.2

На случайных полях случайно отбиралось лишь $N=26$ точек, то есть, выборка, равная по объему натурному эксперименту, и по 26 парам m^* и Ω_A определялась оценка коэффициента корреляции $r\{m^*, \Omega_A\}$. В соответствии с методом Монте-Карло процедура повторялась, и после 200 реализаций формировалась информация, позволяющая проанализировать свойства различных статистических оценок вне зависимости от степени приближения их распределений к нормальному. Искомое эмпирическое распределение для $r\{m^*, \Omega_A\}$ имеет квантили $q_{0.05} = -0.19 < Me = +0.11 < q_{0.95} = +0.42$. Оно накрывает ноль с вероятностью 0.26, и следует признать, что связь между исследуемыми четырехфакторными полями для композиций с добавкой V_{551} не обнаруживается.

В то же время полученная на втором этапе информация позволяет предположить, что существуют рецептурные условия, при которых в

композициях с V_{551} возникает положительная корреляция между показателем тиксотропии Ω_A и темпом разрушения смеси m^* . Поэтому на третьем этапе вычислительного эксперимента был сделан переход к двухфакторным полям $Y(x_1, x_5)$ и $Y(x_3, x_4)$, описание которых следует из структурированных (по изучаемым парам факторов) моделям.

Диаграмма рассеяния 1000 пар значений m^* и Ω_A , когда градиентными факторами являются содержание сополимера RI 551Z и полимерной фибры, а количество ($C=0.6$ м.ч.) и качество ($M=27.5$) метилцеллюлозы стабилизировано на средних уровнях ($x_3=x_4=0$), показано на рис.3а. Существует явная положительная корреляционная взаимосвязь m^* и Ω_A ; при гипотезе линейности коэффициент корреляции $r\{m^*, \Omega_A\} = (R^2_L)^{0.5} = 0.698$ значим с риском $\alpha \ll 10^{-4}$; при гипотезе нелинейности, судя по коэффициенту детерминации R^2_Q , риск будет еще меньше.

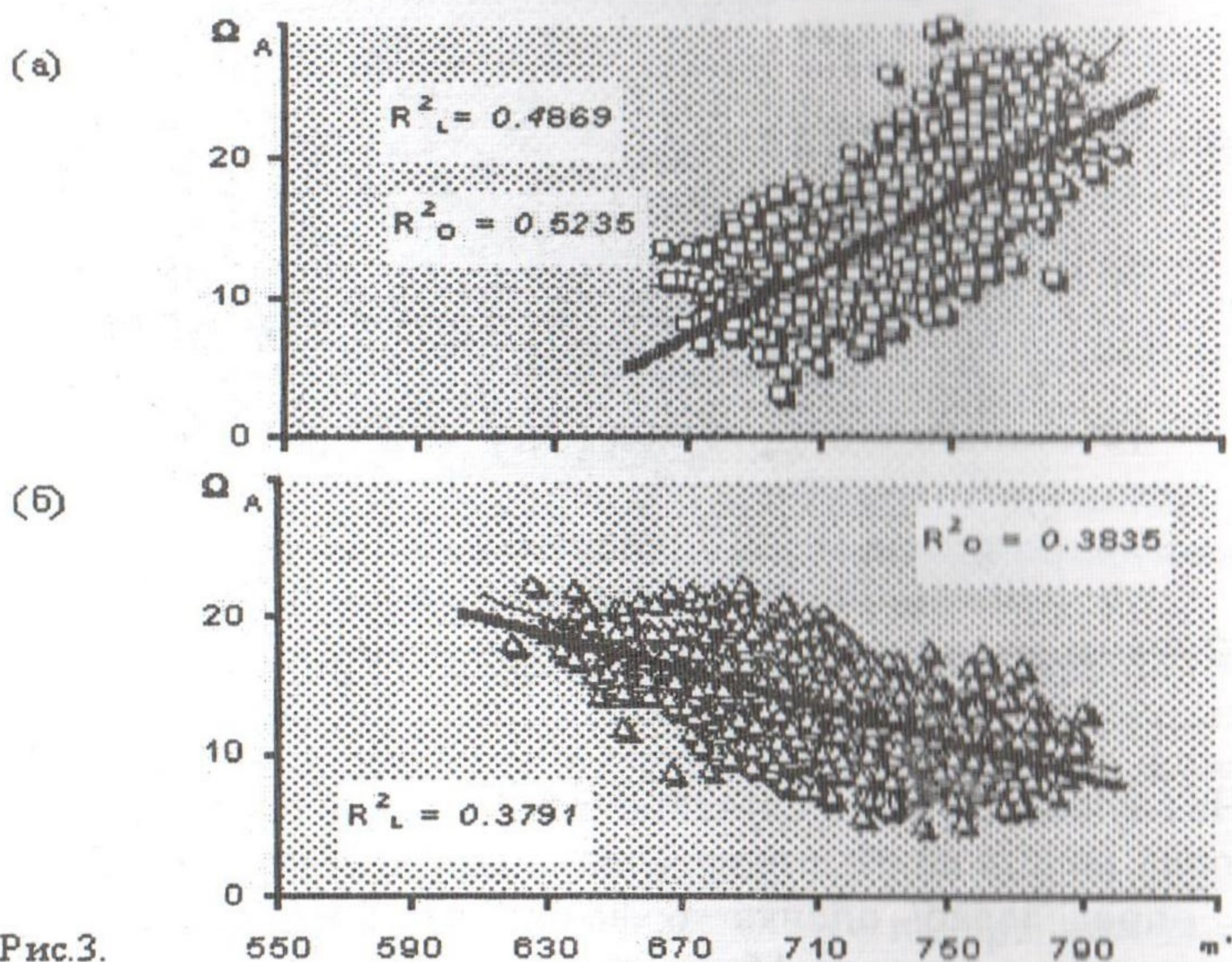


Рис.3.

На рис. 3б показаны 1000 m^* и Ω_A , когда градиентными факторами являлись количество и качество метилцеллюлозы, а содержание V_{551} (9 м.ч.) и полимерной фибры (1 м.ч.) стабилизировано на средних уровнях ($x_1=x_5=0$). Обнаруживается отрицательная корреляционная связь между m^* и Ω_A ; при гипотезе линейности коэффициент корреляции $r\{m^*, \Omega_A\} = (R^2_L)^{0.5} = 0.56$ значим с риском $\alpha \ll 10^{-3}$; гипотеза нелинейности связи существенных преимуществ не имеет.

Доверительные интервалы для коэффициентов корреляции, как и в предыдущей задаче, определены по результатам построения 200 линейных моделей $\Omega_A(m^*)$. Полигоны эмпирических распределений коэффициентов корреляции $r\{m^*, \Omega_A\}$ показаны на рис. 4.

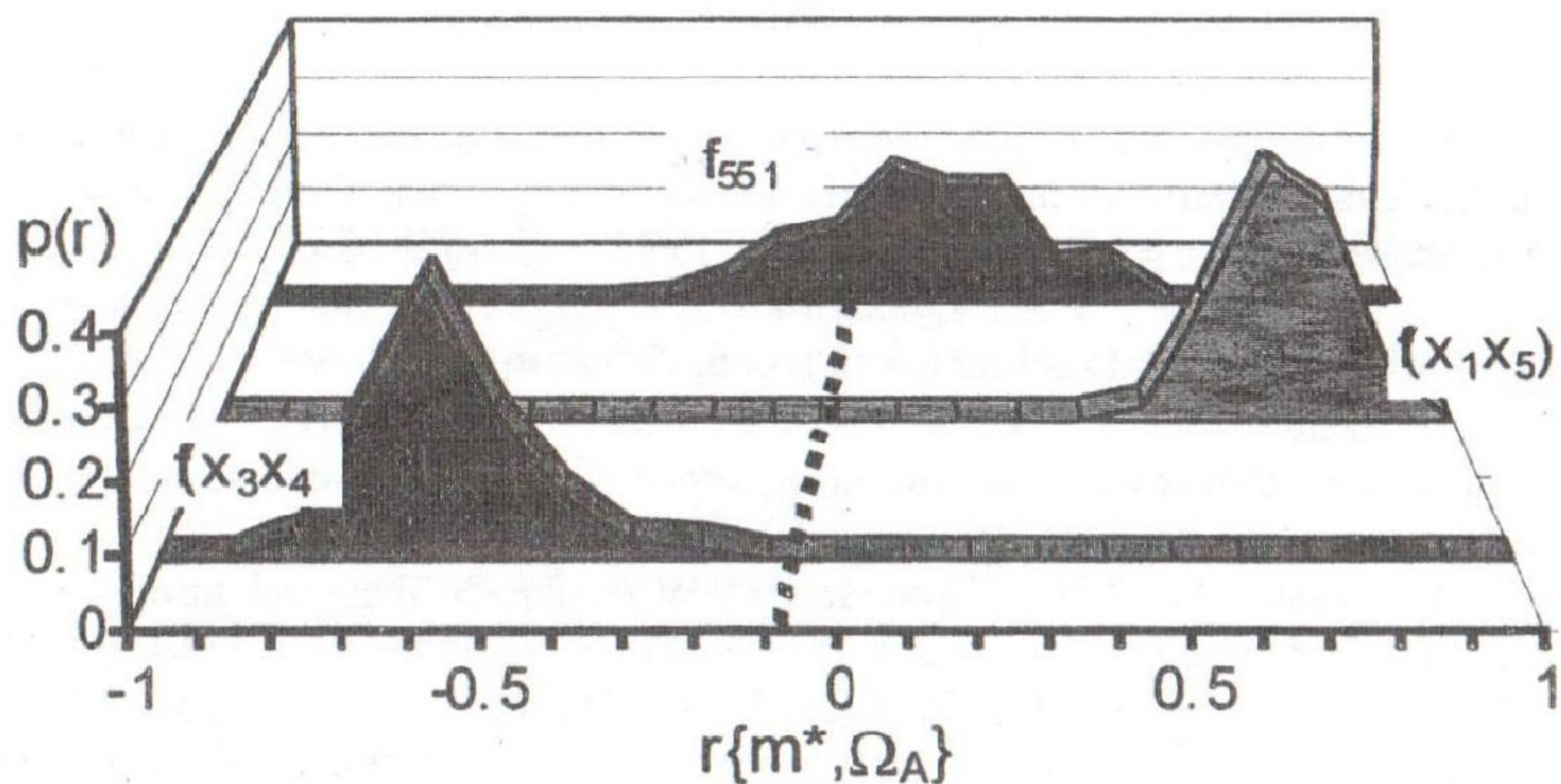


Рис.4

Если градиентные факторы это полимерная добавка и фибра, то распределение $r\{m^*, \Omega_A\}$ целиком располагается в положительном диапазоне шкалы и имеет квантили $q_{05} = 0.54 < Me = 0.68 < q_{95} = 0.81$.

Когда же градиентными факторами являются содержание метилцеллюлозы и ее молекулярная масса (при фиксации уровней $V_{ппарас}$ и фибры), распределение для $r\{m^*, \Omega_A\}$ передвигается в отрицательный диапазон шкалы и имеет квантили $q_{05} = -0.78 < Me = -0.65 < q_{95} = -0.42$.

Заключение. Вычислительные эксперименты с ЭС-моделями позволили “расслоить” информационное множество, в котором взаимосвязь между реологическими показателями отсутствовала, на два подмножества с резко отличным характером взаимосвязи.

Когда управление структурой технологической смеси происходит за счет изменения количества полимера в матричной части и введения в нее тонкой полимерной фибры, темп разрушения $|m|$ при сдвиговых деформациях возрастает (в частности, за счет распрямления волокон и их ориентации по направлению течения). Но в этих условиях при снижении градиента γ' увеличивается и относительная энергия тиксотропии Ω_A (в частности, задержка восстановления структурной вязкости за счет деформации волокон из высокомолекулярного полипропилена). Если же содержание полимерной добавки и фибры зафиксированы, а реологические показатели изменяются за счет управления количеством и качеством метилцеллюлозы, то смеси, с легко разрушаемой при течении структурой, легко и восстанавливают ее при снижении градиента скорости сдвиговых деформаций.

Литература

1. Ляшенко Т.В. Обобщающие показатели полей свойств для разработки эффективных композитов/ Строительные материалы, конструкции и инженерные системы: Сб. тр., Одесса, ОГАСА, 1996. - С. 172-186.
2. Voznesensky V.A., Lyashenko T.V. Experimental-statistical modelling in computational materials science.– Одесса, Астропринт, 1998. – 32 с.
3. Ляшенко Т.В. Структурированные экспериментально-статистические модели в компьютерном материаловедении. Сб. тр. Харьков военного ун-та “Модели и системы”, вып. 1, Харьков, 1999. – С. 53-57.
4. Lyashenko T.V., Voznesensky V.A. Modeling and analysis of varying correlation between properties of brittle matrix composites. Brittle Matrix Composites 5 : Proc. V Int.Symp. BMC5, Warsaw, 1997, Woodhead Publ. Ltd. – P. 417-426.
5. Voznesenskii V.A., Lyashenko T.V. Computational experiments with experimental-statistical models for composites on alkaline binders. Alkaline Cements and Concretes: Proc. 2nd Int.Conf., Kyiv, 1999. – P. 507-517.
6. Ляшенко Т.В. Компьютерные эксперименты для анализа влияния состава композита на корреляцию свойств. Науковий вісник будівництва, вып. 7, Харків, 1999. – С. 83-91.
7. Lyashenko T.V., Voznesensky V.A., Krovyakov S.A. Analysis of water effect on fracture toughness in cement-based composites using computational materials science methods. Brittle Matrix Composites 6: Proc. VI Int.Symp. BMC6, Warsaw, 2000, Woodhead Publ. Ltd., ZTUREK. - P. 210-219.
8. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В. Проблема построения комплексов математических моделей различной генерации для оптимизации высококачественных материалов в компьютерном материаловедении /Рациональный эксперимент в материаловедении: Мат-лы междун. сем. МОК-39 – Одесса, Астропринт, 2000. - С.5-7.
9. Методы компьютерного материаловедения при анализе влияния состава композиции на ее реологические параметры / Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Пищева Т.И. Иванов Я. // Обработка дисперсных материалов и сред, вып. 9, Одесса, 1999. – С. 228-237.
10. Сухие строительные смеси / Карапузов Е.К., Лутц Г., Герольд Х., Толмачев Н.Г., Спектр Ю.П. – К., Техніка, 2000. – 225 с.
11. Schram G. A Practical Approach to Rheology and Rheometry. HAAKE, Karlsruhe, 1994. – 290 с.
12. Урьев Н.Б., Иванов Я.П. Структурообразование и реология неорганических дисперсных систем и материалов. – София: Изд. БАН, 1991. – 210 с.
13. 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.