

ТРАНСФОРМАЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДОБАВОК

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

Анализируется изменение характеристик распределений-вероятностных показателей свойств цементных композитов под влиянием ряда химических и минеральных добавок в обычных условиях твердения и под воздействием агрессивной среды. Показано, что оптимальные составы комплексных добавок, рассчитанные по средним оценкам свойств, отличаются от составов, запроектированных с учетом вероятностных показателей этих свойств.

Модифицированные добавками растворы и бетоны широко используются для изготовления и ремонта ответственных строительных конструкций, в том числе объектов, относящихся к т.н. «системам без резервирования» (защитные экраны, резервуары, колонны, стойки и др.), поэтому они должны отвечать требованиям безотказности и работоспособности при работе в конструкции.

Теоретические и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что инженерные решения, направленные на увеличение средних оценок свойств материалов, отличаются от решений, направленных на увеличение параметров R_α , определяющих обеспеченность этих свойств, причем тем больше, чем значительнее закон распределения $f(R)$ отличается от нормального. Это ставит задачу оценки не только средних значений параметров качества, но и вероятностных показателей свойств- характеристик распределений, которые, отражая структурную неоднородность композитов, могут трансформироваться под воздействием тех или иных рецептурно-технологических и эксплуатационных факторов.

Основными вероятностными показателями являются два взаимосвязанные параметра распределения [1]: $\alpha(Y_{\text{норм}})$ - вероятность отказа (разрушения) при заданном (нормативном) уровне критерия

качества; $Y_{\alpha_{норм}}$ - граничное значение критерия качества, отвечающее заданному риску отказа. Поскольку теоретические законы распределения многих свойств строительных композитов, и особенно изменение их распределений под

влиянием «сильных» структурирующих добавок, неизвестны, то $Y_{\alpha_{норм}}$ и $\alpha(Y_{норм})$ определялись по результатам специальных экспериментов, в которых число образцов-близнецов равно $n \geq 50$.

Из равноподвижных смесей (Ц/П= 1:2,5; В/Ц= 0,48) в одинаковых температурно-влажностных условиях изготовлено два вида раствора: обычного и модифицированного структурообразующей комплексной добавкой, состоящей из ультрадисперсного микрокремнезем (в концентрации 20 % от массы вяжущего) и суперпластификатора (0,8 %). Образцы подвергались попеременному увлажнению в сульфатном растворе (содержащем 15 г/л SO_4^{2-}) и высушиванию при $T = 60 \pm 1$ °С. После 30, 300 и 600 циклов испытаний определялся предел прочности при изгибе $R_{и}$ (двухопорный изгиб, балочка размером 40x40x160 мм) и на сжатие R_c . Результаты испытаний упорядочивались в ранжированные ряды, по которым строились гистограммы и рассчитывались параметрические и непараметрические оценки, в том числе вероятность α_R разрушения материала при некоторой нормативной нагрузке [2].

На рис.1 показано распределение предела прочности $R_{и}$ для двух растворов после 30 циклов испытаний. Полигон "1" соответствует обычному раствору, полигон "2" – бетону, модифицированному комплексной добавкой. В табл.1 приведены оценки числовых характеристик распределений R_{α} (параметрических: R – среднего, МПа; $v\{R\}$ – коэффициента вариации, %; A^* - асимметрии; E^* - эксцесса), а также некоторые непараметрические показатели, обобщающие свойства эмпирических распределений.

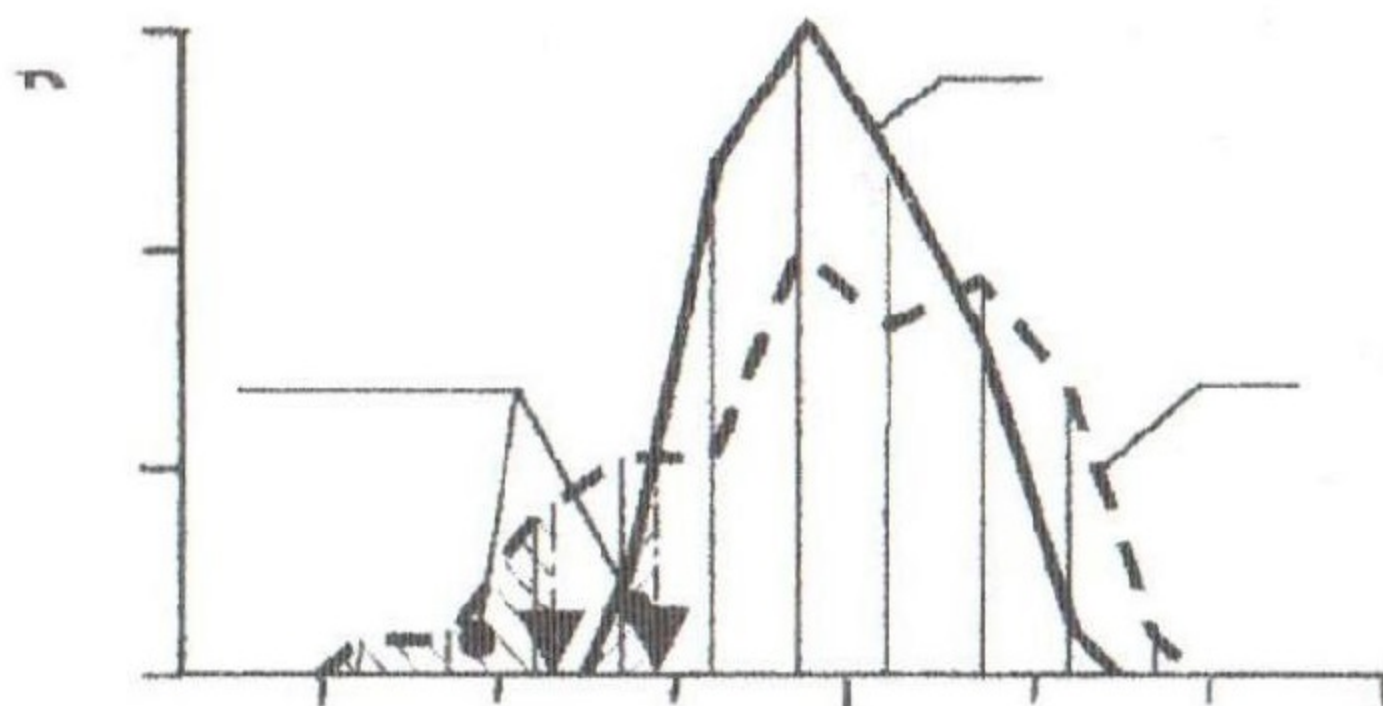


Рис1. Полигоны распределения прочности бездобавочного (1) и модифицированного (2) раствора

Таблица 1. Статистические характеристики эмпирических распределений

К-во циклов	Вид бетона	Вероятностные характеристики Y_α									
		$R_{нн}$	s	v	A^*	E^*	R_5	R_{95}	γ_5	γ_{95}	K_α
30	1	4,9	0,9	20	+0,4	-0,4	3,3	6,5	33	30	0,9
	2	4,9	0,7	14	-0,5	± 0	3,9	6,3	21	26	1,2
100	1	9,9	2,2	22	+1,0	+0,5	6,3	12,5	37	25	0,7
	2	5,5	1,3	22	+0,4	-0,6	3,7	7,9	33	41	1,2
600	1	7,0	2,4	33	± 0	-0,8	2,9	10,8	58,6	52,5	0,9
	2	4,6	1,2	26	± 0	-0,7	2,5	6,6	45,3	44,2	1,0

Анализ показывает, что вначале испытаний средние значения $R_{нн}$ двух растворов практически одинаковы ($R_1=R_2$), но закономерность распределения изменяется с введением добавки. Критерий Фишера $F = (R_1 \cdot v\{R_1\})^2 / (R_2 \cdot v\{R_2\})^2 = 2,04$ больше критического $F_{кр} = 1,65$ при $\alpha = 0,05$ и $f_1=f_2=49$. Следовательно, рассеяния индивидуальных значений R для этих растворов, действительно различны. С переходом к модифицированному раствору коэффициент асимметрии A^* меняет знак на противоположный (хвост распределения прочности обычного бетона удлиняется в сторону уменьшенных значений R); эксцесс E^* увеличивается, указывая на переход от "стянутого" островершинного распределения к "сплюснутому" плосковершинному; гипотеза о нормальности распределения отвергается с высокой степенью достоверности (т.к. для нормального: $A^* \leq 0,53$ и $-0,81 < E^* < 1,01$ при $\alpha = 0,05$ [4]). Квантили R_{05} характеризующие минимальную (риск $\alpha = 0,05$) прочность $R_{нн}$ материала после 30 циклов (табл.1), судя по критерию Стьюдента [4], учитывающему K_α ,

$$t = \Delta R_{05} \sqrt{m} / (K_\alpha \sqrt{(R_1 \cdot v\{R_1\})^2 + (R_2 \cdot v\{R_2\})^2}) \gg t_{кр} \quad (1)$$

значимо отличаются друг от друга; раствор с добавкой имеет более высокий уровень минимальной прочности. Поскольку коэффициент вариации может давать искаженное представление о рассеянии случайных величин для распределений, не соответствующих

нормальному, в [1] предложена непараметрическая статистическая характеристика – “относительная граница” γ_α , которая для опасности снизу определяется как (2) с дисперсией (3)

$$(2) \quad \gamma_\alpha = 1 - R / R_\alpha$$

$$(3) \quad s^2\{R_\alpha\} = v^2\{R\} [K^2 + (R/R_\alpha)^2]$$

На основе критерия (2) построены непараметрические оценки, в какой-то степени обобщающие и возможную асимметрию распределений и их плоско-(остро)-вершинность. При учете двустороннего риска по γ_α и $\gamma_{\alpha-1}$ отношение (4)

$$(4) \quad K_\alpha = \gamma_\alpha / \gamma_{\alpha-1}$$

при $K_\alpha = 1,0$ предполагает нормальное распределение ($K < 1$ – отрицательное, $K_\alpha > 1$ – положительное) [1]. Сравнительный анализ изменения критериев вероятностных показателей R_α , γ_α и K_α позволяет зафиксировать достаточно большую их зависимость от введения модификаторов и продолжительности испытаний.

Факт резкого увеличения размаха оценок прочности (по s и v), удлинение опасных хвостов распределений (по γ_α и K_α) указывает на более быстрые структурные изменения в бездобавочном бетоне при циклических испытаниях (табл. 1).

Происходящие изменения к 300 циклам можно по отношению к начальному состоянию (30 циклов) назвать “старением”, несмотря на то, что средняя прочность R_1 может быть несколько выше, чем R_2 . Введение модификатора (что подтверждают данные и R_c) способствует стабилизации прочности и уменьшению риска появления опасной границы R_α , так как под действием среды “худшие” элементы модифицированного раствора разрушаются менее интенсивно, чем «худшие» элементы бездобавочного.

Анализ вероятностных критериев определяет возможность выявления таких рецептур комплексной добавки, которые обеспечивают наибольшую обеспеченность свойств композитов, а не только достижение средних оценок нормируемых показателей. На рис. 2. показаны гистограммы распределения прочности на сжатие двух растворов ($B/D=\text{const}$). Гистограмма R_1 соответствует бездобавочному составу ($D_{СП}=D_{МК}=0$), гистограмма R_2 – составу с микрокремнеземом

($D_{MK}=6\%$). Гистограммы относятся к прочности в возрасте 250 дней, когда структура материала может считаться "стабилизированной".

С увеличением количества наполнителя распределение $p(R_2)$ трансформируется – возникает положительная асимметрия, т.к. $A^* = +0,3$, но сама кривая стремится к плосковершинности ($E = -0,7$), что говорит о разупорядочности структуры раствора в присутствии только одной дисперсной добавки.

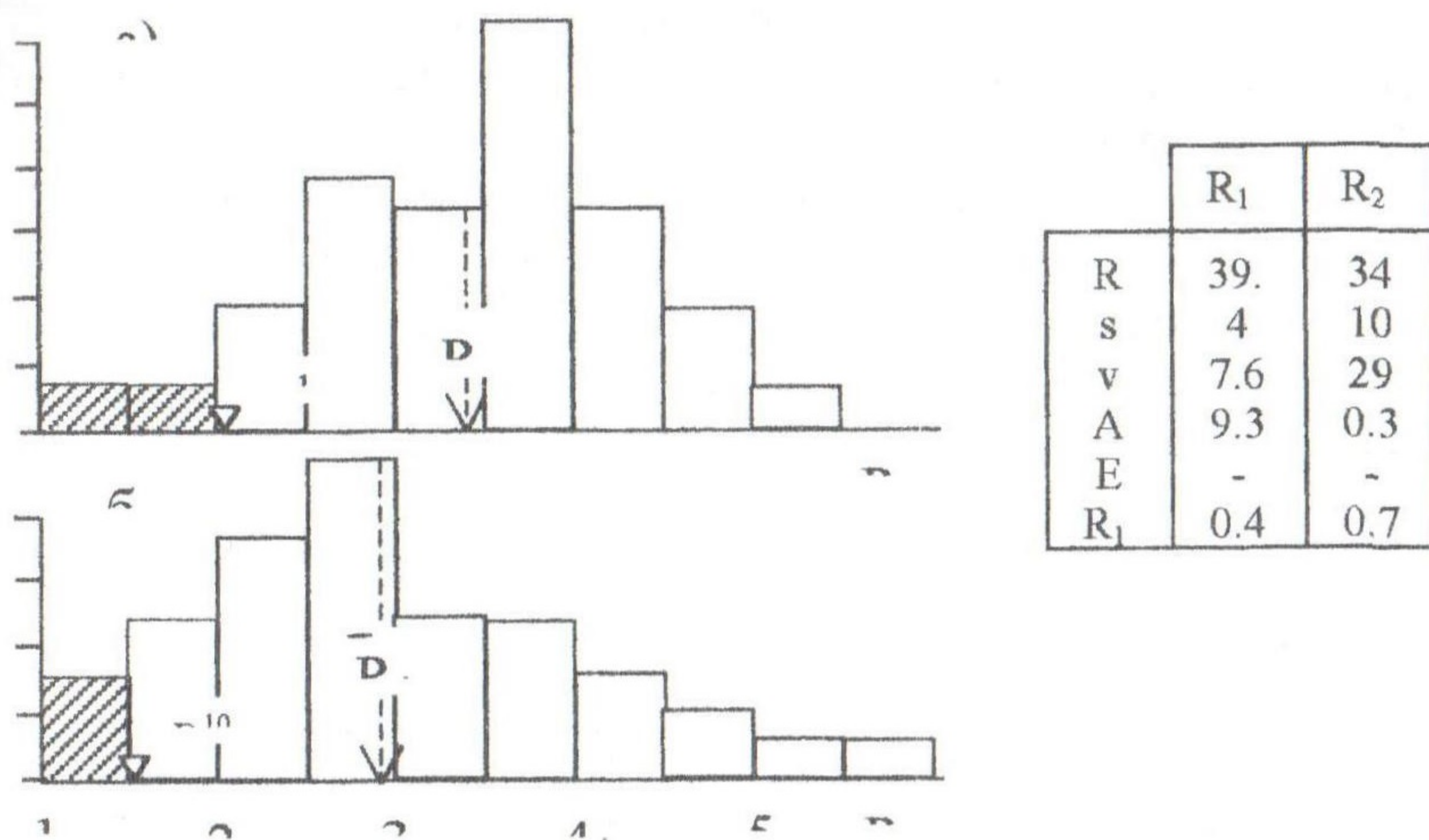


Рис.2. Числовые характеристики и гистограммы прочности эталонного раствора (а) и модифицированного наполнителем (б)

Следствием деформации распределения под влиянием дисперсной добавки является увеличение различия по минимально допустимой прочности при одинаковом уровне риска α ; если средние значения R_1 и R_2 отличаются на 14 %, то отличие минимально допустимой прочности (при $\alpha = 10\%$) достигает 28 %. Гистограммы R_1 и R_2 (как и семь других гистограмм R для различных сочетаний суперпластификатора и микрокремнезема) были получены в опытных точках, заданных планом эксперимента. Это позволило построить комплекс экспериментально-статистических моделей вероятностных

показателей свойств растворов, в частности их прочности при сжатии (табл.2).

Специально синтезированный план в виде ромба [3] учитывает особенности воздействия СП и МК - увеличение их индивидуальных концентраций сопряжено с резким изменением эффективной вязкости смеси при $V/D=const$. Рецептурное пространство в координатах $\{СП=X_1=0,5+0,5\%, МК=X_2=6,5\%\}$ усечено для тех индивидуальных концентраций добавок, при которых смеси нетехнологичны -или седиментационно неустойчивы при больших дозировках СП, или плохо смешиваются при повышенных дозировках дисперсной добавки (рис.2).

Совместный анализ изолиний средних оценок R и вероятностных характеристик R_α во всем концентрационном поле $(x_1;x_2)$ показывает, что для повышения надежности раствора комплексный модификатор (а не индивидуальные добавки) определяет повышение обеспеченности свойств раствора.

Таблица 2. Коэффициенты моделей вероятностных показателей прочности

Показатели	Оценки коэффициентов моделей b_i при:								$s\{R\}$
	b_0	x_1	x_2	x_1x_2	x_1^2	x_2^2	$x_1^2x_2$	$x_1^2x_2^2$	
R_c , МПа	43,7	8,3	7,1	15,6	-7,6	-7,1	-10,0	-	1,19
s	9,5	-1,9	-	3,9	-2,2	-2,6	-	2,7	0,84
v , %			-	21,0	-9,0	-	-8,0	-	2,10
R_{10} , МПа			6,0	31,8	10,9	-6,4	-11,8	-	2,03

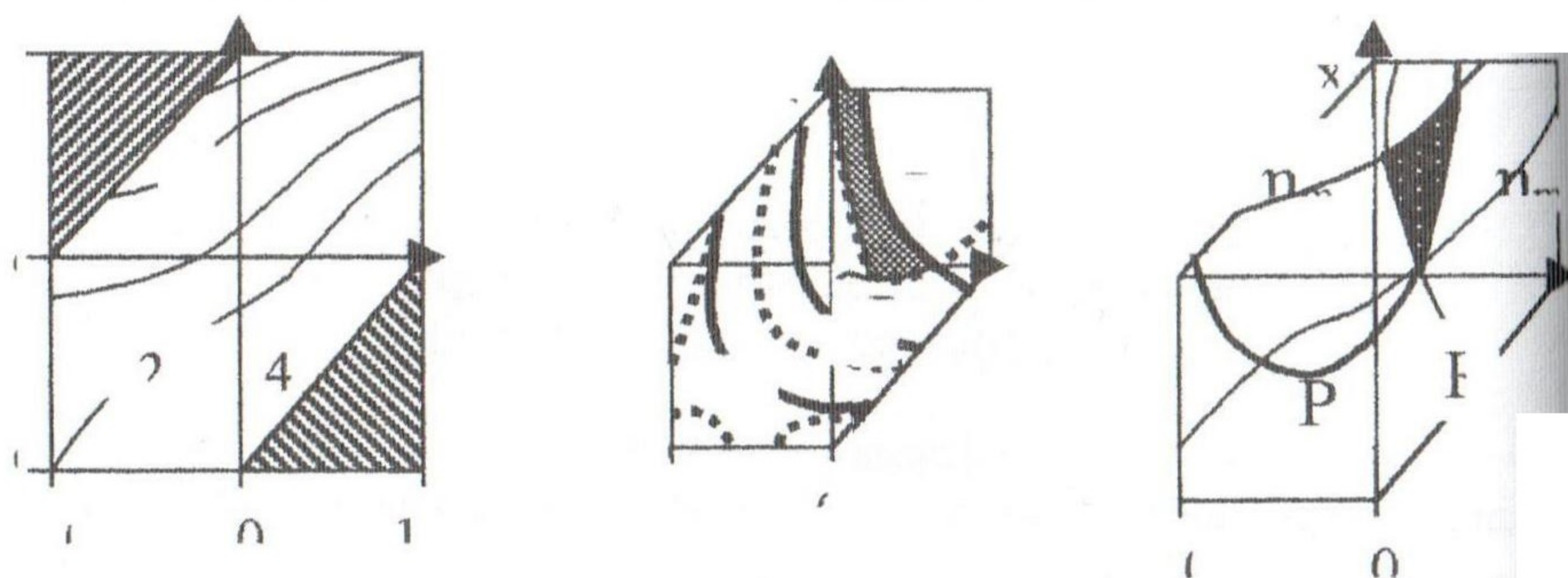


Рис.3. Комплексное влияния добавок на эффективную вязкость смеси (а), минимально допустимые значения R_{10} и R_{10} (б) и выделение области составов с гарантированным комплексом свойств (в)

Исходя из средних оценок, рассчитаны при $\alpha=0,1$ значения R_{10} , отвечающие «нормативным» нагрузкам, превышение которых может привести к разрушению материала. Совмещение изолиний полученных моделей R_{10} (фактические данные) и изолиний расчетных оценок R_{10} (последние обозначены на рис.3.б пунктиром) позволяет выделить такие рецептуры раствора, которые могут обеспечить как запас прочности, так и наоборот, увеличить опасность разрушения материала при достижении нагрузок меньших, чем R_{10} .

Максимальные значения средней и минимально допустимой прочности относятся к составам с повышенным содержанием ультрадисперсного наполнителя и ПАВ. Переход от индивидуального микрокремнезема к комплексной добавке ведет к существенному улучшению однородности раствора, так как коэффициент вариации прочности уменьшается практически в 2 раза. Изменение коэффициента вариации прочности $v\{R_c\}$ значительно отличается от изменения $v_{\alpha}\{R_{и}\}$: характер формирования структурной неоднородности композита определяет неодинаковую реакцию на восприятие растягивающих и сжимающих нагрузок. В результате увеличения количества наполнителя возрастает неоднородность параметров, характеризующих начальную стадию формирования структуры т.к. коэффициент вариации пластической прочности $v\{P_m\}$ через 1 час увеличивается практически в 2 раза, соответственно, растет вероятность появления неоднородных микрообъемов и увеличения напряжений в локальных участках структуры материала при его твердении [3].

Совместный анализ моделей $\eta_{\max\alpha}$ и $\eta_{\min\alpha}$, определяющих коридор допустимых значений вязкости технологических смесей, максимально возможной пластической прочности $P_{m\alpha}$ композиций в заданное технологическими условиями время (параметр, характеризовавший «жизнеспособность» смеси) и минимально допустимой прочности раствора позволил выделить область составов комплексной добавки (выделена темным цветом на рис.3.в), в которой свойства раствора максимально однородны в процессе получения, обработки и твердения материала. С учетом повышения надежности торкретрастворов для ремонта объектов энергетического строительства рекомендован достаточно узкий диапазон концентраций микрокремнезема (8-12%), обеспечивший низкий коэффициент вариации прочности [4]. Оптимальная комплексная добавка позволила увеличить прочность сцепления торкретслоя со старым бетоном,

выполнить торкретслой менее проницаемый для агрессивных сред, уменьшить его толщину.

Установленные факты трансформации распределений свойств цементных композитов под влиянием добавок являются предпосылкой для более надежного выбора оптимальных модифицирующих воздействий и совершенствования технологии композиционных строительных материалов.

Литература

1. Вознесенский В.А., Коваль С.В., Ляшенко Т.В., Феофанов В.А. Экспериментально-статистическое моделирование и оптимизация вероятностных показателей качества композиционных материалов Киев. О-во «Знание» Украины, 1991. -33 с.

2. Коваль С.В., Савченко С.В. Анализ изменения вероятностных показателей прочности мелкозернистого бетона в процессе деструкции // Механіка і фізика руйнування будівельних матеріалів та конструкцій. – Львів: Каменяр, 2000. – С.333-337.

3. New problems of modelling and analysis of filled cement pastes structural and mechanical properties / Voznesensky V., Koval S., Lyashenko T., Savchenko S., Feofanov V. // Mechanics and Technology of Composite Materials. Proc. 6th Int. Conf. –София: БАН, 1991.-С.163-166.

4. Koval S. Zur Auswahl optimaler Rezepturen bei der Steuerung rheologischer Eigenschaften von Morteln 13 Int. Baustofftagung (Ibausil). - Band 2. - Weimar: Bauhaus-Universität. - 1997. S.489-484.