

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СИЛИКАТНЫХ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ПРОЦЕССА
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ
КОМПЬЮТЕРНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

Шинкевич Е.С. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры)

В настоящем исследовании твердеющие композиты анализируются как открытые нелинейные системы, на которые действует совокупность внутренних и внешних факторов. Процесс структурообразования моделировался как поэтапный переход пространственно-временных структур из одного состояния в другое и анализировался как процесс, синтезирующий в себе разного рода взаимодействия. Предложен вариант ступенчатого планирования эксперимента, который позволяет прогнозировать свойства композиционных строительных материалов с учетом параметров дисперсных систем на стадии их приготовления, схватывания и твердения на основе анализа корреляционной связи состава, режимно-технологических параметров, структуры и свойств.

Задача анализа структурообразования и структуры в целом, как объекта анализа, обладающего набором разнообразных структурных параметров, достаточно сложна. Эта сложность обусловлена гетерофазностью состава и гетерогенностью строения, многообразием и противоречивостью развития элементарных процессов, которые в последующем определяют уровень свойств композиционных материалов. Задачи подобного уровня, которые отличаются множеством взаимодействующих факторов, могут успешно решаться при использовании вероятностно-статистического подхода и компьютерных технологий исследования композиционных материалов на основе методологии и методов экспериментально-статистического моделирования.

В процессе получения силикатных композиционных материалов водно-силикатные дисперсные системы проходят различные стадии структурообразования, которые характеризуются различными структурными параметрами и физико-механическими, прежде всего прочностными, свойствами. В рамках современных представлений управление структурообразованием основывается на направленном регулировании основных параметров, определяющих структуру и свойства КСМ. В большинстве случаев дисперсные системы на всех этапах технологического

процесса представляют собой открытые нелинейные системы [1], на процесс структурообразования в которых оказывают влияние совокупность внутренних факторов (состав, дисперсность, соотношение размеров минеральных компонентов, толщина, состояние и состав приповерхностных слоев жидкости и др.) и факторов внешней среды (условия приготовления, формования, твердения и др.).

Совокупность внешних и внутренних факторов определяют изменчивость и многообразие структурных параметров, в том числе морфологию, качественный и количественный составы гидратных продуктов и в итоге – свойств КСМ. На морфологии и состав новообразований также сказывается введение ПАВ и химически активных центров [2]. Морфология новообразований, в свою очередь, определяет концентрацию и свойства межчастичных контактов [3]. Кроме того, следует учитывать, что ионный и концентрационный состав дисперсионной среды, а также дисперсность новообразований и их перегруппировка в пространстве дисперсной фазы изменяется во времени [4, 5]. Постоянно изменяющиеся условия при переходе “от существующего к возникающему” определяют пространственно-временной характер структурообразования [6].

В настоящем исследовании процесс структурообразования моделировался как поэтапный переход пространственно-временных структур из одного состояния в другое и анализировался как процесс, синтезирующий в себе разного рода взаимодействия. Образование и развитие пространственно-временных структур в открытых системах определяется необратимостью процессов и связано с фазовыми переходами компонентов при достижении системой некоторых критических параметров [7]. Переход системы из одного состояния в другое определяется и регулируется перечисленными факторами.

Моделирование процесса структурообразования проведено на основе методов компьютерного материаловедения [8]. Анализировались следующие этапы, которые естественным образом связаны с основными этапами технологического процесса, и, соответственно, с фазовыми и структурными переходами компонентов: этап приготовления, этап схватывания, неотъемлемой составной частью которого является достаточно важный индукционный период и этап твердения. Каждый из условно выделенных и моделируемых этапов находится в функциональной зависимости от предыдущего и характеризуется различными количественными и качественными параметрами и соответствующей структурой подуровней [9].

Схватывание, как тиксотропнообратимый процесс коагуляционного структурообразования (включая индукционный период), также как и необратимый процесс твердения, может регулироваться одними и теми же рецептурно-технологическими факторами. Так, изменяя дисперсность и содержание аморфного кремнезема, который успешно сорбирует ионы Ca^{++} и

увеличивая количество дефектов кристаллической решетки, можно регулировать время индукционного периода, сроки схватывания и температуру синтеза гидросиликатов [4].

В период приготовления и схватывания закладывается генетический код дальнейшего формирования пространственно временных структур, которые в итоге определяют свойства КСМ. Поэтому важно, анализируя возможности регулирования свойств дисперсных систем на этапе приготовления и схватывания, проследить влияние этих же факторов на структуру и свойства затвердевшего композита.

Цель исследования: прогнозирование свойств силикатных композитов за счет регулирования качественного и количественного состава исходных компонентов с учетом влияния режимно-технологических параметров на основе анализа процесса структурообразования как поэтапного изменения пространственно-временных структур.

Закономерности связи свойств с составом, структурой и технологией характеризуются многомерностью и наличием неоднозначных синергетических эффектов. Такого рода связи описаны в исследовании экспериментально-статистическими моделями, построенными по результатам натуральных экспериментов для дисперсных систем, находящихся на различных стадиях своего развития.

Проследить влияние степени тесноты связи параметров состояния структуры и свойств дисперсной системы при переходе ее с одной стадии развития на другую (в данном случае со стадии приготовления на стадию схватывания, а затем твердения), возможно с применением вычислительного эксперимента. Вычислительный эксперимент служит основой новой технологии исследования КСМ, которая позволяет получать новое знание за счет интенсивного использования ЭС-моделей и ЭВМ [8].

Предмет исследования: применение вычислительных экспериментов при оценке степени корреляционной связи как характеристики наследственного влияния параметров пространственно-временных структур дисперсных систем различного качественного и количественного состава на структуру и свойства силикатных композитов.

Планирование, моделирование и анализ результатов экспериментов.

В фундаментальных отечественных и зарубежных исследованиях неоднократно отмечалась роль дисперсности минеральных компонентов в формировании структуры и свойств материалов на основе минеральных вяжущих. С развитием полиструктурной теории КСМ, особое внимание стало уделяться дисперсности минеральных наполнителей, как эффективным управляющим факторам [10, 11, 12 и др.].

Активные минеральные добавки естественного и искусственного происхождения, с помощью которых также регулируются свойства бетонов и

растворов, обычно применяются с удельной поверхностью, близкой к удельной поверхности вяжущих веществ, либо в виде отходов с ультрадисперсной удельной поверхностью [13, 14]. В приведенных нами исследованиях показана роль удельной поверхности минеральной добавки на формирование структуры и свойств силикатных композитов [15, 16]. Для регулирования процессами организации структуры в силикатных композитах изменялась удельная поверхность минеральной добавки в виде трепела, применяемой в качестве составной части кремнеземистого компонента в известково-кремнеземистом вяжущем и время начала температурных воздействий.

Для решения поставленной задачи реализован натуральный эксперимент для которого был проведен синтез двух оптимальных планов: 4-х и 6-ти факторного. Оба плана относятся к классу планов, позволяющих анализировать зависимость “смесь-технология-свойства” и/или “смесь-технология-структура” (МТQ) [8]. Первый план может рассматриваться как составной элемент основного, 6-ти факторного плана. Он описывает ограниченную призмой область в объеме куба трех технологических факторов (x_4, x_5, x_6), треугольные грани которой (v_1, v_2, v_3) являются

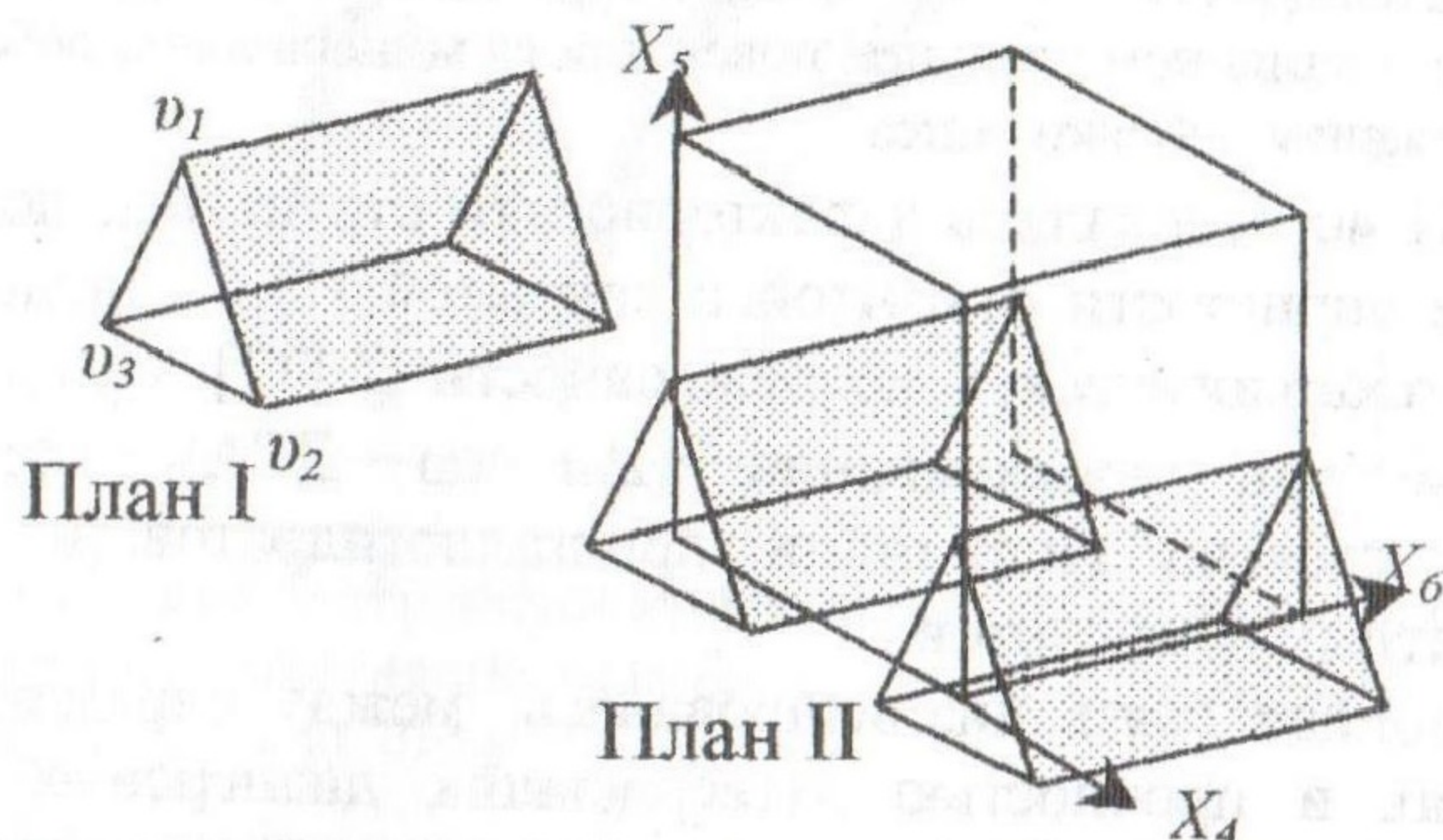


Рис. 1 Совмещение двух планов эксперимента для корреляционного анализа генетического влияния структурных элементов на свойства

одновременно смесевыми треугольниками второго плана /рис. 1/.

В качестве факторов состава в 1-ом и 2-ом экспериментах варьировались одни и те же факторы на одинаковых уровнях: удельная поверхность минеральной добавки ($S_{уд}$) и содержание добавки гипса (C_2). Во втором эксперименте варьировались кроме перечисленных режимно-технологические факторы, определяющие условия структурообразования и твердения: длительность предварительного выдерживания ($\tau_{не}$) и длительность ТВО ($\tau_{тво}$) (при $B/T = const$ и $\eta \approx const$).

По плану I исследовались незатвердевшие водно-силикатные дисперсные системы, в качестве параметров состояния и структуры которых

исследовались: температура гидратации (T), время гидратации (V), время начала ($\tau_{н.с.}$) и конца ($\tau_{к.с.}$) схватывания. В зависимости от удельной поверхности минеральной добавки и содержания добавки гипса сроки схватывания могут изменяться в 2-5 раз, время гидратации в 1-3 раза, температура – на 10-15°C. Различие в степени гидратации, морфологии и дисперсности новообразований под влиянием варьируемых факторов определяли изменения пористости и прочности при сжатии в 28-ми суточном возрасте нормального твердения /рис.2/.

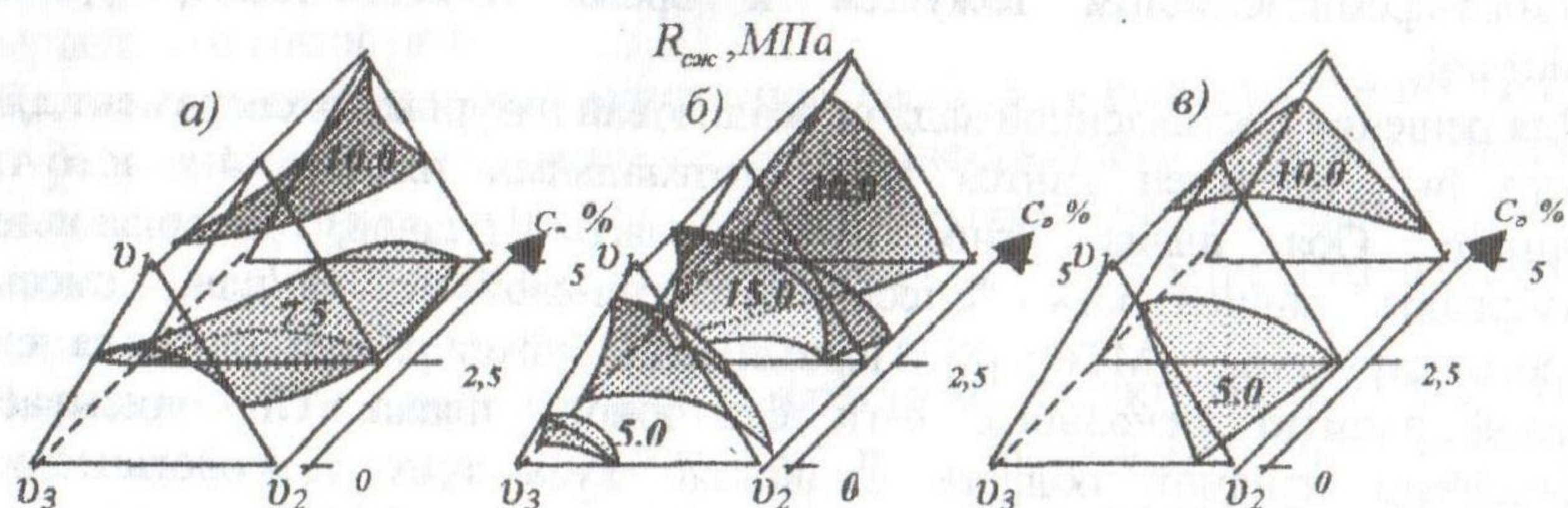


Рис. 2 Изменение прочности при сжатии в 28-ми суточном возрасте н. т. – а) и в условиях ТВО: б) – $\tau_{нс}=0$ час и $\tau_{тво}=10$ час, в) – $\tau_{нс}=12$ час и $\tau_{тво}=10$ час под влиянием удельной поверхности минеральной добавки и содержания добавки гипса

По плану II исследовались характеристики структуры: пористость общая P_o , отношение пористости открытой к закрытой $P_{от}/P_z$, водопоглощение W , коэффициент технологической поврежденности Q [17], содержание $Ca(OH)_2$, потеря массы при прокаливании (Δm по ДТА), которая косвенно характеризует степень гидратации кристаллогидратов и прочность при сжатии силикатных композитов.

Корреляционная связь анализировалась: между параметрами состояния незатвердевших и прочностью затвердевших дисперсных систем; между параметрами состояния незатвердевших дисперсных систем и характеристиками структуры силикатных композитов на их основе; между прочностью при сжатии силикатных композитов и характеристиками его структуры.

Корреляционная связь рассчитывалась для области факторного пространства плана II, ограниченного объемом плана I: для этого фиксировались следующие факторы: $x_4=-1$ ($\tau_{н.с.}=0$ час) и $x_5=-1$ ($\tau_{тво}=10$ час). При этих ограничениях анализируемая область соответствует условиям получения материала, отформованного в конце индукционного периода в момент начала схватывания системы. При ограничениях $x_4=+1$ ($\tau_{н.с.}=12$ час) и $x_5=-1$ ($\tau_{тво}=10$ час) анализируемая область соответствует условиям получения материала, который после формирования перед этапом твердения

в условиях ТВО выдерживался в нормальных условиях (до конца периода схватывания). Такой подход позволил проанализировать роль периода предварительного выдерживания в формировании структуры и свойств КСМ [18], с одной стороны и установить генетическую связь в виде наследственного влияния параметров состояния дисперсных систем на стадии приготовления и схватывания на структуру и свойства КСМ, твердеющих в различных условиях, по величине коэффициентов корреляции.

С целью получения достоверных данных корреляционный анализ осуществлен на базе дополнительного вычислительного эксперимента, проведенного по первичным моделям двух натуральных экспериментов. Для чего в локальной области полей исследуемых параметров генерировалось по ЭС-моделям множество (более 100) значений параметров с учетом генерируемой ошибки эксперимента. Графики, представленные в виде множества значений характеризуют степень и направленность корреляционной связи /рис. 3/.

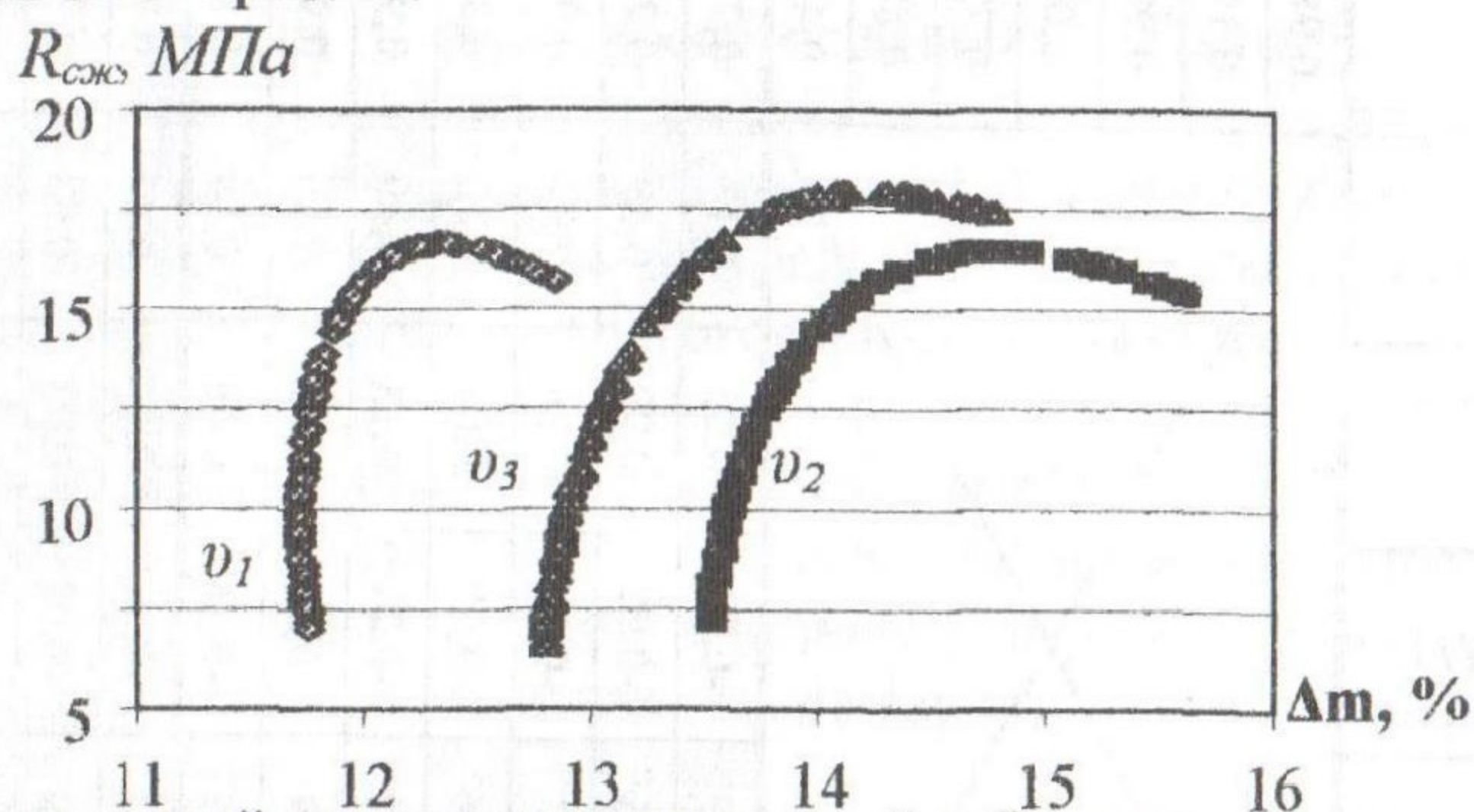


Рис. 3 Влияние удельной поверхности минеральной добавки на степень и характер корреляционной связи $R_{сжс}$ с Δm для: $v_1 \rightarrow \{r\} = 0,75$, $v_2 \rightarrow \{r\} = 0,79$, $v_3 \rightarrow \{r\} = 0,86$

Результаты корреляционного анализа позволили заключить, что степень корреляционной связи свойств в частности с параметрами состояния и структуры существенно отличается для различной удельной поверхности минеральной добавки. Следовательно, удельная поверхность минеральной добавки, изменяя условия структурообразования, влияет на характер, степень и скорость структурных превращений и морфологию новообразований в водно-силикатных дисперсных системах.

Таблица 1

Корреляционная взаимосвязь прочности при сжатии
с характеристиками структуры

	$R_{сж}^{28}$								$R_{сж}^{ТВО} (\tau_{п.в.}=0 \text{ час})$								$R_{сж}^{ТВО} (\tau_{п.в.}=12 \text{ час})$							
	v_1	v_2	v_3	v_1v_2	v_2v_3	v_1v_3	$v_1v_2v_3$		v_1	v_2	v_3	v_1v_2	v_2v_3	v_1v_3	$v_1v_2v_3$		v_1	v_2	v_3	v_1v_2	v_2v_3	v_1v_3	$v_1v_2v_3$	
$\tau_{н.с.}$	0,99	0,62	0,99	0,58	0,71	0,59	0,51		0,92	0,71	-0,99	0,83	0,82	0,78	0,89		0,92	0,72	0,99	0,84	0,84	0,85	0,88	
$\tau_{к.с.}$	-0,68	-0,97	-0,98	-0,65	-0,76	-0,79	-0,70		-0,94	-0,93	-0,96	-0,84	-0,96	-0,95	-0,90		-0,94	-0,93	-0,96	-0,84	-0,95	-0,95	-0,91	
V	0,98	0,16	0,99	-0,08	0,72	0,88	0,45		0,76	0,28	0,99	0,39	0,93	0,91	0,82		0,76	0,29	0,99	0,38	0,93	0,91	0,79	
P_o	X								0,17	0,59	0,92	0,28	0,49	0,56	0,50	0,95	0,98	0,99	0,66	0,62	0,81	0,92		
Q									0,26	0,99	0,16	0,64	0,13	0,69	0,46	0,26	0,99	0,16	0,48	0,05	0,67	0,44		
$Ca(OH)_2$									-0,99	-0,99	-0,98	-0,98	-0,21	-0,96	-0,36	-0,99	-0,99	-0,98	-0,78	-0,18	-0,55	-0,20		
Δm									-0,69	0,46	0,57	-0,06	-0,12	0,39	0,25	0,74	0,79	0,86	0,56	0,68	0,79	0,56		
W_{24}									-0,99	-0,95	-0,58	-0,88	-0,90	-0,60	-0,83	-0,99	-0,83	-0,08	-0,58	-0,67	-0,38	-0,63		

Наследственная связь между параметрами структуры дисперсной системы, твердевшей в условиях ТВО – без предварительного выдерживания и с предварительным выдерживанием – сохраняется /табл.1/. Следовательно, не зависимо от скорости развития элементарных актов процесса структурообразования (скорости высвобождения ионов Ca^{++} , растворения SiO_2 и образования CSH гидратов) последовательность структурных превращений в водно-силикатных дисперсных системах протекают по одной схеме. Однако в зависимости от качественного состава исходной смеси существуют различия в степени корреляции с отдельными параметрами структуры, в частности с общей пористостью и потерей массы при

прокаливания, характеризующей степень гидратации ГСК (статья авторов Шинкевич Е.С., Сидоровой Н.В., Луцкина Е.С., Манжоса А.В., Политкина С.И. в этом сборнике).

По величине и направленности корреляционной связи можно предположить, что перемена знака при коэффициенте корреляции $r(\Delta t)$ для v_1 обусловлена деструктивными процессами в структуре, которые, в свою очередь, явились причиной снижения прочности при сжатии в композициях с гипсом на $S_{yd}=500 \text{ м}^2/\text{кг}$ с 20 до 10,8 МПа, не смотря на то, что степень гидратации увеличилась. По-видимому, именно различная скорость элементарных актов на разных этапах структурообразования определяет различия в структуре и морфологии новообразований.

Заключение

Формирование структуры и свойств строительных композиционных материалов осуществляется на каждом этапе технологического процесса при переходе от одной технологической операции к другой и является функцией кинетического процесса структурообразования. Поэтому кинетику структурообразования на стадии твердения необходимо анализировать с учетом предыдущих стадий структурообразования. В зависимости от свойств исходных компонентов в частности, от удельной поверхности минеральной добавки и начальных условий приготовления и твердения в процессе структурообразования меняется морфология, степень гидратации, качественный и количественный состав новообразований.

Оценка степени тесноты связи состава, технологии, структуры со свойствами с применением методов компьютерного материаловедения, в частности, корреляционного анализа и вычислительных экспериментов, позволяет:

1. Проанализировать статистические изменения степени тесноты связи состава, структуры со свойствами на каждом этапе технологического процесса при последовательном переходе от одной технологической операции к другой. Такой анализ в результате ранжирования факторов каждого этапа по степени их значимости, позволит выделить определяющие факторы для каждого отдельно взятого этапа технологии;
2. По величине изменения коэффициента корреляции на различных этапах технологии, можно судить о роли и степени влияния различных факторов на процессы структурообразования и деструкции;
3. Учитывая, что одни параметры являются определяющими для одних свойств, а другие – для других, коэффициенты корреляции свойств с составом и структурой позволяют проанализировать факторы, определяющие каждое свойство на каждом отдельно выделенном технологическом этапе.

Анализ степени тесноты связи между составом, режимно-технологическими параметрами, структурой и свойствами показал, что:

1. Величина коэффициента корреляции изменяется в зависимости от количественного и качественного состава смеси, в частности, в зависимости от наличия либо отсутствия добавки гипса в смеси и от удельной поверхности минеральной добавки (трепела);
2. От уровня межчастичных взаимодействий в самоорганизующихся дисперсных системах, в частности моно- (v_i), би- (v_i, v_j) либо полифракционного (v_i, v_j, v_k) качественного состава минеральной добавки (при неизменном количественном составе);
3. От режимно-технологических параметров на каждом этапе технологии, а также от уровня взаимовлияния между качественным и количественным составом и режимно-технологическими параметрами.

Анализ процесса структурообразования как последовательного перехода пространственно-временных структур из одного состояния в другое с учетом наследственного влияния параметров структуры позволит глубже проанализировать процессы и явления, обуславливающие параметры структуры на основных этапах развития дисперсных систем с целью прогнозирования свойств КСМ.

Литература.

1. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов / Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 127 с.
2. Пригожин И. От существующего к возникающему. – М.: Наука, 1985, - 327 с.
3. Полак А.Ф., Бабков В.В. О механизме формирования структуры и прочности вяжущих систем // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по коллоид. химии и физ.-хим. механике. – Ташкент, 1983. ч. 6. – С. 29-30.
4. Штакельберг Д.И., Сычев М.М. Самоорганизация в дисперсных системах. – Рига: Зинатне, 1990. – 175 с.
5. Пащенко А.А. Изменение дисперсности твердеющей системы // Гидратация и твердение цементов: Тезисы доклада всесоюзного совещания. – Ташкент, 1983. – С.10-12.
6. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1972. – 351 с.
7. Эбелинг В. Образование структур в необратимых процессах. – М.: Мир, 1979. – 279 с.
8. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов // В.А. Вознесенский, Т.В. Лященко, Я.П. Иванов, И.И. Николаев. – К.: Будивельник, 1989. – 240с.
9. Шинкевич Е.С. Моделирование и оптимизация модифицированных силикатных композитов // Доклад к междунар. семинару МОК'42 - Одесса: Астропринт, 2003. – 34 с.

10. Композиционные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, В.С. Дорофеев, А.В. Сиренко. - К.: Будівельник, 1991. – 144 с.
11. Вознесенский В.А., Баровски Н., Выровой В.Н., Шинкевич Е.С. К вопросу о формировании поровой структуры и использовании ее параметров для прогнозирования свойств ячеистых бетонов // Физико-хим. механика. №17. – София: БАН, 1990. – С. 3-10.
12. Барабаш И.В. Особенности изменения комплекса свойств механоактивированных твердеющих цементных композиций // Прогнозирование в материаловедении. Матер. к 41-му междунар. семинару МОК'41. – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 111.
13. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, В.С. Дорофеев, А.В. Сиренко. - К.: Будівельник, 1991. – 144 с.
14. Шипкин А.А., Астахова Н.В. Активированные вяжущие вещества и бетоны на их основе. – Кривой Рог: Изд-во Минерал АГНУ, 2001. – 104 с.
15. Шинкевич Е.С., Сидорова Н.В. Влияние минеральной добавки на свойства силикатных композиций, подвергнутых гидродинамическим воздействиям // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди, Вип. № 5. – Ровно: Изд-во РГТУ, 2000. – С. 109 – 116.
16. Шинкевич Е.С., Сидорова Н.В., Луцкин Е.С., Гнып О.П. Особенности оптимизации составов силикатных композиций с минеральными добавками // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. Випуск № 6-2002. – Одеса: Астропринт, 2002. – С. 216 – 221.
17. Шинкевич Е. С., Шкрабик И. В., Сидорова Н. В., Луцкин Е. С. Корреляционный анализ и оптимизация структуры в исследованиях с использованием экспериментально-статистических моделей. // Сб. научных праць "Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди". - Вип. 8. –Ровно: Вид-тво РДЦНТЕІ. - 2002. – С.31-36.
18. Шинкевич Е.С., Луцкин Е.С., Сидорова Н.В. Анализ корреляционной связи между структурными характеристиками и свойствами модифицированных силикатных композитов // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. Випуск № 9-2003. – Одеса: ОДАБА, 2003. – С. 194 – 198.