

**КОМПЬЮТЕРНЫЙ ПОИСК СОСТАВОВ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИТА
ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЭЛЕМЕНТОВ
ГИДРОМЕЛИОРАТИВНЫХ СООРУЖЕНИЙ**

Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Довгань А.Д. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры),
Шаршунов А.Б. (Институт гидротехники и мелиорации Академии аграрных наук Украины, Киев)

Найдены составы модифицируемого эпоксидного композита, компромиссно удовлетворяющего требованиям к повышению его водостойкости и снижению полимероемкости.

Введение. При разработке (исследовании, модификации...) эффективных материалов приходится преодолевать трудности, порожденные «проклятием размерности». С одной стороны, должны быть гарантированы (с определенным риском α) уровни большого числа (M) технологических и эксплуатационных свойств материала (Y), включая критерии экологии и ресурсосбережения. С другой стороны, «одним из магистральных направлений обеспечения качества строительных материалов является увеличение многокомпонентности их составов» [1], при этом существенно возрастает число значимых рецептурно-технологических факторов X . Очевидно, что продуктивные решения можно получить при совместной реализации рациональных (и по теоретическим предпосылкам, и по исполнению) физических и вычислительных экспериментов.

Условия натурального эксперимента и результаты моделирования. При исследовании композита для защиты бетонных поверхностей от адсорбционно-активных жидкостей (вода, нефть и т.п.) по четырехфакторному плану варьировались [2] две группы факторов состава – «Модификаторы полимерной матрицы» и «Минеральный каркас». В первую входили дозировки (на 100 м.ч. пластифицированной эпоксидной смолы «Макро» при 18 м.ч. отвердителя) органического модификатора (МО) на уровнях $X_1 = 5 \pm 5$ и тонкодисперсного минерального модификатора (ММ) на уровнях $X_2 = 8 \pm 8$ м.ч.; во вторую – количест-

во песка $X_3 = 175 \pm 125$ и диабазовой муки $X_4 = 70 \pm 20$ м.ч. Реологические показатели технологических смесей 18 составов определялись на ротационном вискозиметре РПЭ-1М; показатели прочности и долговечности определены на образцах $2 \times 2 \times 8$ см.

Поиск рациональных составов композита проведен (на данном этапе) по шести критериям. Три жестко нормированы – «коридорным» ограничением эффективной вязкости (при $\gamma' = 1 \text{ с}^{-1}$), $\eta = 150\text{-}500 \text{ Па}\cdot\text{с}$ и требованиями к прочности, $R_c \geq 90$, $R_b \geq 50 \text{ МПа}$. Оптимизировались два критерия долговечности – минимизировалось водопоглощение W (% по массе) и максимизировался коэффициент водостойкости K_w (после 6 месяцев экспозиции в воде). Для них построены структурированные экспериментально-статистические (ЭС) модели, описывающие (при риске 0.1 и ошибках $s_w = 0.018$, $s_{K_w} = 0.044$) поля свойств материала W и K_w в координатах нормализованных факторов состава ($|x| \leq 1$).

$$W = 0.21 \begin{array}{|l} \hline -0.02x_1 + 0.06x_1^2 \pm 0 x_1x_2 \\ -0.03x_2 \pm 0 x_2^2 \quad (a) \\ \hline \end{array} \begin{array}{|l} \hline \pm 0 x_1x_3 \\ \pm 0 x_1x_4 \\ -0.01x_2x_3 \\ \pm 0 x_2x_4 \\ (b) \\ \hline \end{array} \quad (1)$$

$$K_w = 1.03 \begin{array}{|l} \hline \pm 0 x_1 \pm 0 x_1^2 \pm 0 x_1x_2 \\ \pm 0 x_2 + 0.04x_2^2 \quad (a) \\ \hline \end{array} \begin{array}{|l} \hline \pm 0 x_1x_3 \\ -0.02x_1x_4 \\ \pm 0 x_2x_3 \\ -0.03x_2x_4 \\ (b) \\ \hline \end{array} \quad (2)$$

Шестой критерий – количество эпоксидной смолы в композите, E (кг/т). Его требовалось минимизировать по детерминированному гиперболическому четырехфакторному соотношению

$$E = 10^5 / (5x_1 + 8x_2 + 125x_3 + 20x_4 + 376). \quad (3)$$

Корреляционный анализ экспериментальных данных показал, что, связь между W и K_w незначима, а рост K_w требует увеличения расхода смолы. Таким образом, невозможно получить композит одновременно максимальной стойкости, минимального водопоглощения и пониженной полимероемкости – следует искать компромисс.

Условия поиска компромиссных составов с учетом гарантирующих нормативных границ трех критериев. Использована версия алгоритма поиска компромиссных составов [1-4], в которой допусти-

мую область выделяют по гарантирующим (с риском α) уровням критериев-ограничений (R_c , R_b и η). Нормативы заказчика, $R_c \geq 90$ и $R_b \geq 50$ МПа, ужесточаются. При расчете гарантирующих уровней $R + \Delta R$ учтены ошибки эксперимента $s_{Rc} = 0.7$ и $s_{Rb} = 2.4$ МПа, среднее значение функции дисперсии предсказания для реализованного плана $\bar{d} = 0.70$ [5] и соответствующий 5% риску квантиль $t_{0.05} = 1.645$. Таким образом, гарантирующие уровни $R_{c,0.05} = 91$ и $R_{b,0.05} = 53.3$ МПа. Аналогично рассчитан нижний гарантирующий уровень вязкости $\eta_{n,0.05} = 165.5$ Па·с (при $s\{\eta_n\} = \delta\{\eta\} \cdot \eta_n = 0.075 \cdot 150 = 11.25$); при ужесточении верхнего уровня (ошибка $s\{\eta_b\} = 0.075 \cdot 500 = 37.5$) из норматива вычитается $\Delta\eta = 51.6$, что дает гарантирующий уровень 448.3 Па·с.

Исходными для поиска компромисса принимаются медианные уровни полей (1-2) $W_M = 0.5(W_{max} + W_{min}) = 0.5(0.35 + 0.09) = 0.22$ и $K_{w,M} = 0.5(1.12 + 0.91) = 1.02$. Медианный уровень полимероемкости $E_M = 0.5(459 + 187) = 323$ кг/т.

Вычислительный эксперимент. Итерационная процедура [1-4] поиска компромиссных решений на полях свойств материала, описанных ЭС-моделями, основана на методе Монте-Карло и имеет ряд положительных особенностей. Во-первых, в нее заложены возможности диалога материаловеда с компьютером по комплексу полей оптимизируемых свойств $Y(x)$. Во-вторых, процедура поиска позволяет определить гарантирующие рецептурно-технологические решения – допустимые, оптимальные и компромиссные.

Генерируются N случайных равномерно распределенных векторов x (составов); на первой итерации – в области Ω_x полей M свойств Y . По ЭС-моделям $Y(x)$ рассчитываются оценки уровней полей всех M свойств во всех N генерированных точках. Из них для дальнейшего анализа отбираются N_Ω точек, попавших в допустимую область Ω по уровням полей M_Ω критериев-ограничений Y_Ω , а остальные $N - N_\Omega$ точек удаляются. Затем проводится пошаговое приближение к единичным оптимумам для M_0 оптимизируемых критериев Y_0 , что ведет к постепенному сокращению области компромисса Ω_{comp} . Процесс ее сжатия прекращается, когда для всех Y_0 исчерпываются возможности приближения к экстремумам $Y_{0,ext}$ в пределах Ω_{comp} .

На рис. 1а показано изменение числа конкурирующих составов N от этапа к этапу. На первой итерации генерированы 1000 случайных точек 4-мерного куба, к которым добавлены 16 вершин $(\pm 1, \pm 1, \pm 1, \pm 1)$. В допустимую область попали 30 композиций – уровни их свойств гарантированы по прочности и вязкости и не хуже медианных по водо-

поглощению, K_w и полимероемкости. После пошагового снижения уровней W и E и увеличения K_w в компромиссной области осталось 6 составов (они должны быть учтены на второй итерации). Объем компромиссной области (рис. 1б) меньше исходной на два порядка.

Приближение критериев W , K_w и E к индивидуальным оптимумам в ходе первой итерации показано на рис. 2. Этап 1-1 формирует допустимую область, граничный уровень каждого из оптимизируемых критериев совпадает с соответствующим медианным. На этапе 1-2 определяется область компромисса, в ней каждый из критериев стал несколько лучше медианного: $W_{1-2}=0.21 < W_M=0.22$; $K_{w,1-2}=1.04 > K_{w,M}=1.02$ и $E_{1-2}=301 < E_M=323$. Более существенного улучшения уровней трех критериев добиться нельзя, так как границы области 6 оставшихся составов, как видно на рис. 3, достаточно широки; необходимо продолжить итерационный процесс.

Анализ 6 составов в зоне компромисса после итерации «1» показал, что два из них находятся вблизи нижней границы фактора $x_2 < -0.5$, а 4 – ближе к верхней, $x_2 > +0.6$. Таким образом, генерацию следующих 1000 случайных равномерно распределенных составов следует вести по фактору x_2 в границах двух «анклавов», в соотношении 333:667.

На начальном этапе «1-0» диапазон $\Delta_1 x_i$ каждого фактора $(-1, +1)$, равен двум единицам расстояния в нормализованном факторном пространстве (fs – *factor space*). «Средний шаг» между 1000 точек по координатам $L_1 = \Delta_1 x_i / N^{0.25} = 2/5.62 = 0.356 fs$. Это мера неопреде-

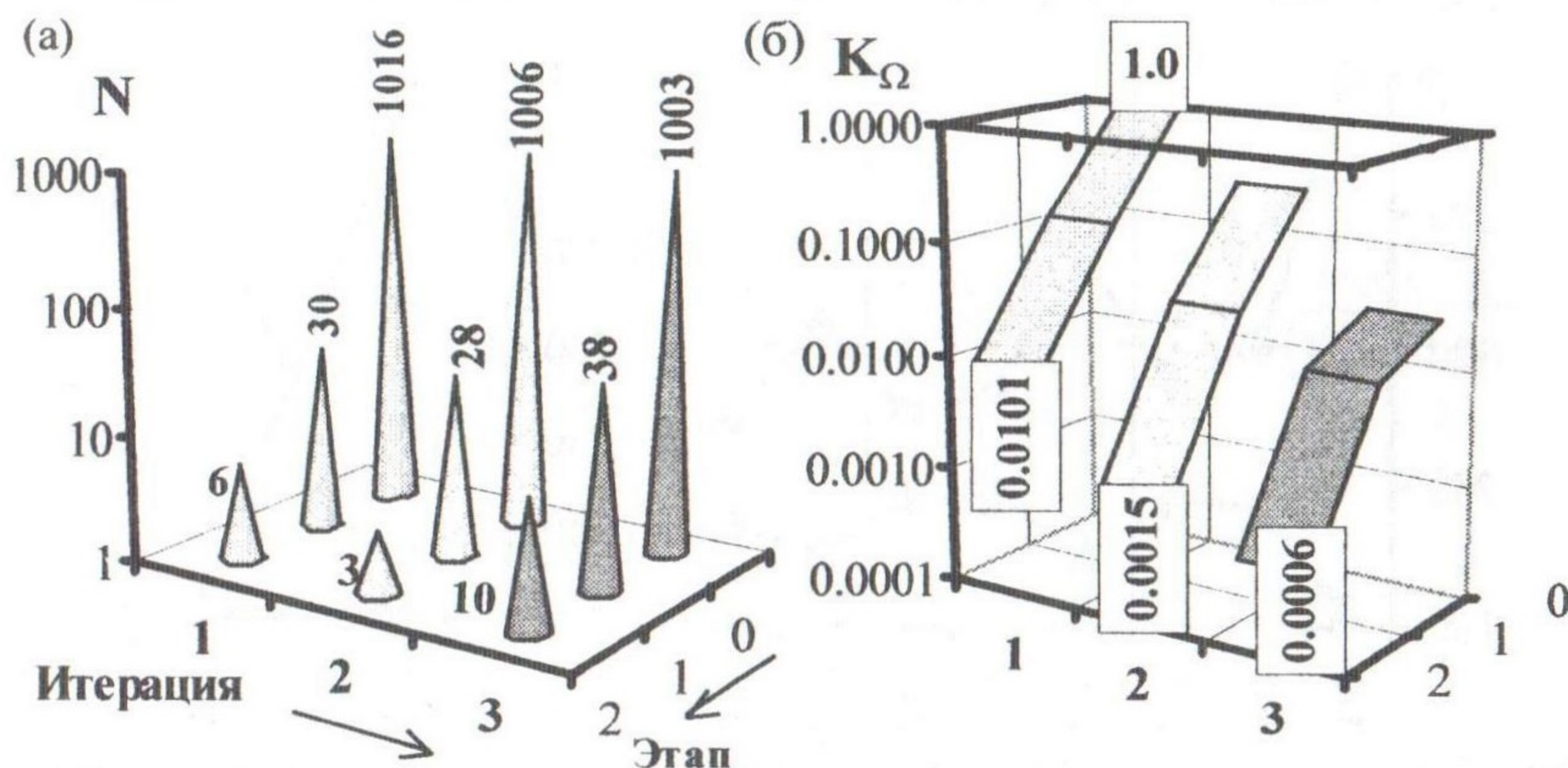


Рис. 1. Изменение числа конкурирующих составов (а) в четырехфакторном кубе и относительное уменьшение объема области поиска (б) в ходе вычислительного эксперимента

ленности состава. Поэтому границы области поиска на каждой $(u+1)$ -ой итерации должны быть расширены по сравнению с этапом «2» u -той итерации на L_u в каждую сторону.

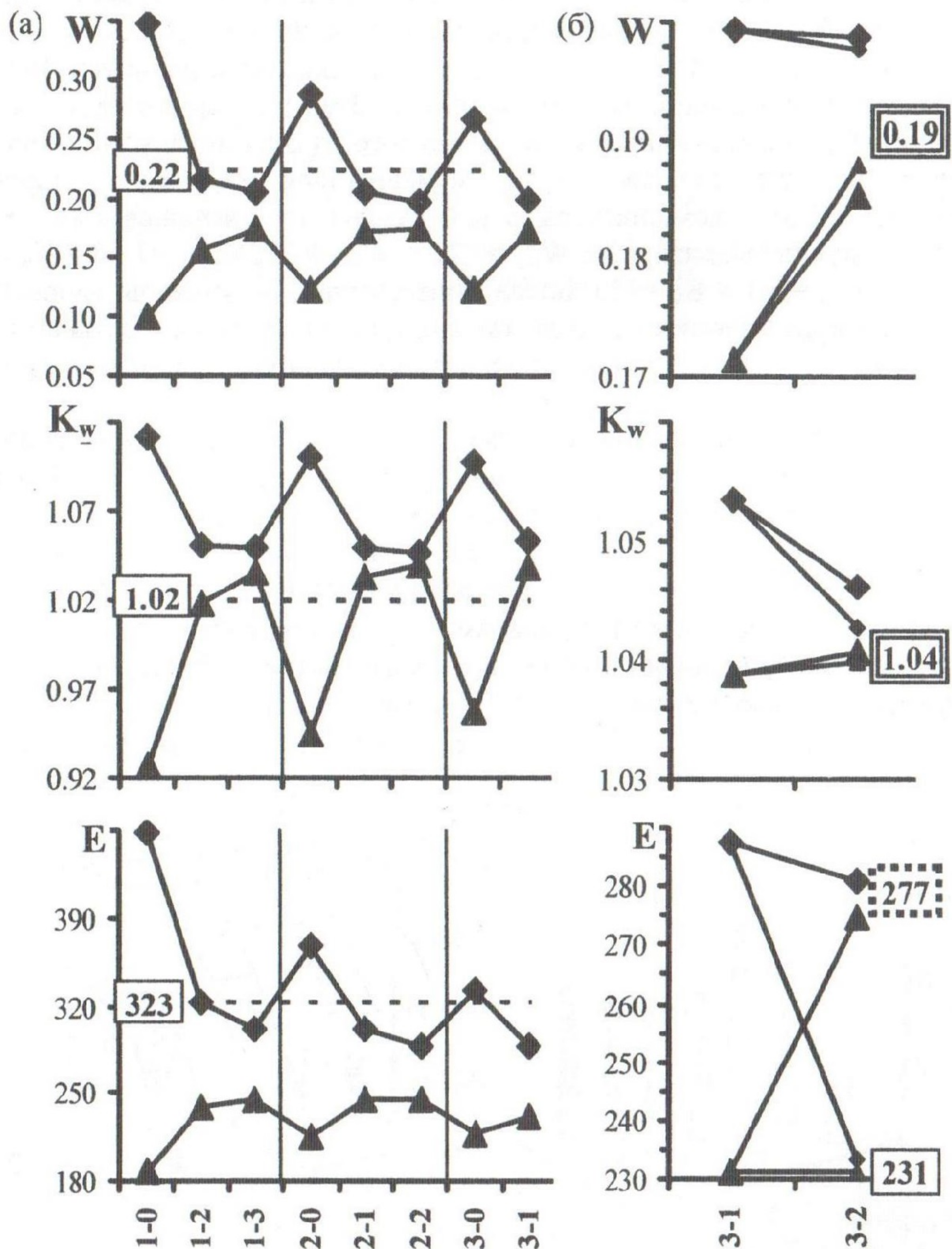


Рис. 2. Изменение водопоглощения $W\%$, коэффициента водостойкости K_w и расхода эпоксидной смолы E (кг/т) при поиске компромиссных составов на этапах 1-0, ..., 3-1 (а) и на заключительном этапе (б)

Требуют комментария заключительные этапы вычислительного эксперимента. На этапе 3-1 (рис. 2а) 38 составов образуют две резко различные группы по оптимизируемому критерию E (рис. 2б). В группу повышенной полимероемкости «НР» ($275 \leq E_{НР} \leq 281$) вошли 12 составов, а остальные 26 образовали группу с пониженным содержанием

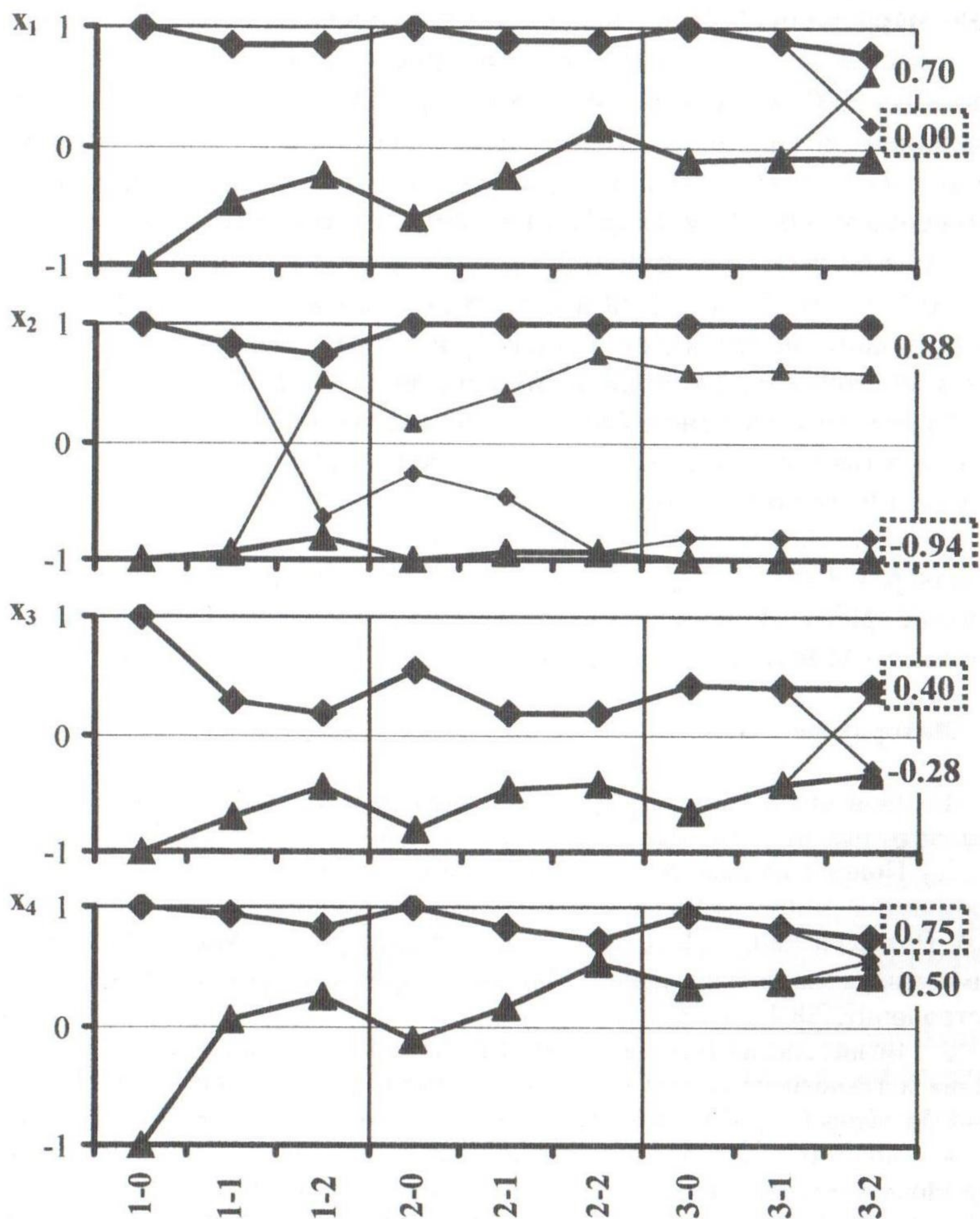


Рис. 3. Изменение верхнего (◆) и нижнего (▲) уровней факторов в вычислительном эксперименте; конечные уровни состава пониженной полимероемкости выделены пунктирной рамкой

полимера «LP» ($231 \leq E_{LP} \leq 233$ кг/т). Такое расслоение существенно облегчило окончательный выбор компромиссных составов, поскольку, как видно на рис. 3, диапазон изменения факторов в группах «HP» и «LP» по сравнению с этапом 3-1 сокращен в несколько раз.

Компромиссные составы по водопоглощению, водостойкости и полимероемкости. Конечный результат поиска:

– состав «LP» пониженной полимероемкости $E=231$ кг/т, при дозировке (на 100 м.ч. смолы) модификаторов МО – 8 и ММ – 0.5 м.ч., а компонентов минерального каркаса – песка 225 и диабазовой муки 85 м.ч. ($x_1=0$, $x_2=-0.94$, $x_3=0.4$ и $x_4=0.75$); композит имеет водопоглощение $W=0.19\%$ и коэффициент водостойкости $K_w=1.04$;

– состав «HP» с повышенной на 20% полимероемкостью $E=277$ кг/т ($x_1=0.7$, $x_2=0.88$, $x_3=-0.28$ и $x_4=0.5$), с теми же уровнями W и K_w , но обладающий почти вдвое меньшей вязкостью чем «LP», что может быть полезным в ряде технологий нанесения композиций на бетон.

Композиты на основе эпоксидной смолы «Макро» предназначены для восстановления и защиты оголовков водотранспортирующих сооружений, опор мостовых переходов на магистральных каналах, для защиты железобетона от истирания донными наносами на водосбросах и дюкерах. Состав «LP» включен в проект защитного гидроизоляционного покрытия на поверхности водоводного канала в системе циркуляционного водоснабжения Ровенской АЭС.

Литература

1. Ляшенко Т.В. Поля свойств строительных материалов (концепция, анализ, оптимизация). Автореф. дис. д-ра техн. наук. – Одесса, 2003. – 34 с.
2. Поиск составов модифицированного эпоксидного композита при компромиссной минимизации водо- и нефтепоглощения методом Монте-Карло / В.А. Вознесенский, А.Д. Довгань, Т.В. Ляшенко и др. // Моделирование и оптимизация в материаловедении: Мат-лы 43-го междунар. сем. МОК'43. – Одесса: Астропринт, 2004. – С. 3-7.
3. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В. Методы компьютерного материаловедения и технология бетона // Будівельні конструкції: Міжвід. наук.-техн. зб. – Вип. 56: Сучасні проблеми бетону та його технологій. – К., 2002. – С. 217-226.
4. Analysis of concrete property fields and search for the best compositions using Monte Carlo method / T. Lyashenko, V. Voznesensky, S. Boiko, D. Shtakelberg // Brittle Matrix Composites 7: Proc. VII Int. Symp. BMC7. – Cambridge and Warsaw: Woodhead Publ. Ltd., ZTUREK, 2003. – P. 351-358.
5. Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей. Спр. изд./ Под ред. В.В. Налимова. – М.: Металлургия, 1982. – 752 с.