



**БАЛТИЙСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ИММАНУИЛА КАНТА**

*XIII Всероссийская конференция «Актуальные проблемы
прикладной математики и механики», посвященная памяти
академика А.Ф.Сидорова
2-8 сентября 2024г., пос. Джанхот (Краснодарский край)*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СВОЙСТВ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ КОМПОНЕНТОВ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА ПО ИЗМЕНЕНИЮ ПАРАМЕТРОВ МАКРОКИНЕТИКИ

*Пузатова Анастасия Вячеславовна,
ст. преподаватель, зав. лаб. строительных материалов
Когай Алина Дмитриевна,
аспирант, ассистент
Дмитриева Мария Александровна,
д.ф.-м.н., профессор*

ОНК «Институт высоких технологий», БФУ им. И. Канта, г. Калининград
Email: asharanova@kantiana.ru



Введение

Современное строительное материаловедение требует разработки технологий производства модифицирующих добавок строительных смесей на базе минеральных ресурсов региона, развития теории строительных композиционных материалов с неорганическим вяжущим, позволяющей получать прогноз технологических режимов подготовки строительных материалов.

В данной работе предлагается определение стабильности свойств разработанной механоактивированной композиции, состоящей из компонентов исходной сухой бетонной смеси, с целью использования такой композиции как модифицирующей добавки в бетоны.

Механическая активация – модификация твердых веществ при механической обработке с созданием в некоторой области твердого тела напряжений с последующей их релаксацией. При этом происходит образование химически более активного вещества за счет разрушения частиц цемента, флокуляционных структур, образования свежих развитых и химически активных поверхностей цемента с высокой реакционной способностью



Актуальность

Вопросам модификации свойств и структуры композиционных материалов путем механической активации посвящены многочисленные исследования таких ученых, как Е.Г. Аввакумов, В.В. Болдырев, В.И. Молчанов, И.Г. Совалов, В.И. Соломатов, Ю.Г. Хаютин, Г.С. Ходаков и многие другие. Установлено, что механическая активация обеспечивает преобразование структуры и изменение состояния обрабатываемого вещества за счет образования свежей развитой и химически активной поверхности материала дисперсных компонентов.

Применительно к бетонным композитам механическая активация компонентов обеспечивает:

- увеличение скорости схватывания бетонных смесей;
- более полное использование вяжущих свойств цемента, следовательно, ведет к экономии цемента;
- создание более плотной и однородной консистенции смеси;
- нарастание прочности бетона в начальные сроки твердения.

На данный момент определение времени стабильности свойств механоактивированных компонентов мелкозернистых бетонов изучено мало. Так как путем механической активации повышается реакционная способность вещества, имеется возможность отследить изменение этого параметра во времени при хранении. В связи с этим, изучение стабильности свойств механоактивированных компонентов по параметрам макрокинетики, является актуальным.

Цель работы

Определить стабильность свойств механоактивированных компонентов мелкозернистого бетона по изменению параметров макрокинетики в практически значимом временном диапазоне.

Задачи

1. Провести активацию цементно-песчаной смеси при разработанном ранее режиме активации;
2. Определить характеристики активированной цементно-песчаной смеси;
3. Провести калориметрический анализ при трех различных температурах (293 К, 303 К, 313 К) активированной композиции, хранящейся в рассматриваемом временном диапазоне (0-9-12 месяцев);
4. Определить энергию активации E_A (параметр макрокинетики) для свежеактивированной композиции;
5. Определить энергию активации E_A для композиции, хранящейся 9 месяцев;
6. Определить энергию активации E_A для композиции, хранящейся 12 месяцев;
7. Сделать выводы относительно стабильности свойств в рассматриваемом временном диапазоне.



Материалы и методы

В исследовании использованы следующие материалы: портландцемент «Евроцем 500 Плюс» ЦЕМ I 42,5 Н, производитель ООО «Петербургцемент», Россия; Строительный песок с МК 3,3, производитель Klester System, Калининград, Россия.

Методы

1. В работе используется механическая активация компонентов в высокоскоростной шаровой мельнице Retsch EMax.
2. Метод калориметрического анализа. Основан на измерении тепловыделения реагирующей цементной системы при различных температурах. Проводится с использованием 8-канального изотермического калориметра TAM Air;
3. Параметры макрокинетики вычисляются с помощью уравнения Аррениуса по данным калориметрии.

Специфика цементных композитов заключается в том, что эффективная прочность растет пропорционально степени превращения (степени гидратации). Кинетика процесса гидратации цемента удовлетворяет уравнению Аррениуса, устанавливающего зависимость константы скорости реакции (k) от температуры, применимость которого для описания химических превращений цементных систем была доказана [H. Kada-Benameur, E. Wirquin, B. Duthoit].

$$k = A \cdot \exp(-E_A/RT)$$

k – константа скорости реакции;

T – температура, К;

R – универсальная газовая постоянная, 8,3144 Дж/моль·К;

E_A – энергия активации, Дж/моль;

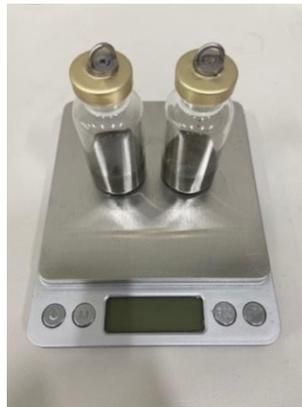
A – предэкспоненциальный множитель.

Для нахождения E_A активированной композиции после некоторого времени хранения предлагается использовать метод калориметрического анализа

Метод калориметрического анализа

Основан на измерении тепловыделения реагирующей цементной системы при различных температурах

Данный метод позволяет изучить кинетику реакции гидратации цемента, анализируя термодинамику фазовых превращений в реагирующей среде. Степень гидратации (z) определяется изменением тепловыделения системы.



Ампулы заполняются сухой смесью в заданный пропорциях, затворяются водой, плотно закрываются и помещаются в калориметр для проведения исследований при трех различных температурах. Рассматриваются первые 10 ч протекания реакции.

Прибор регистрирует интенсивность теплового потока реакции, интегрированием полученных данных определяются значения суммарной тепловой энергии в любой рассматриваемый момент времени.

константа скорости реакции :

**Степень гидратации по изменению
теплоты реакции**

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{Q_m} \frac{dQ}{dt}$$

$$F(A, E_a) \rightarrow \min$$

$$k = dz/dt$$



**Уравнение Аррениуса
в логарифмической форме**

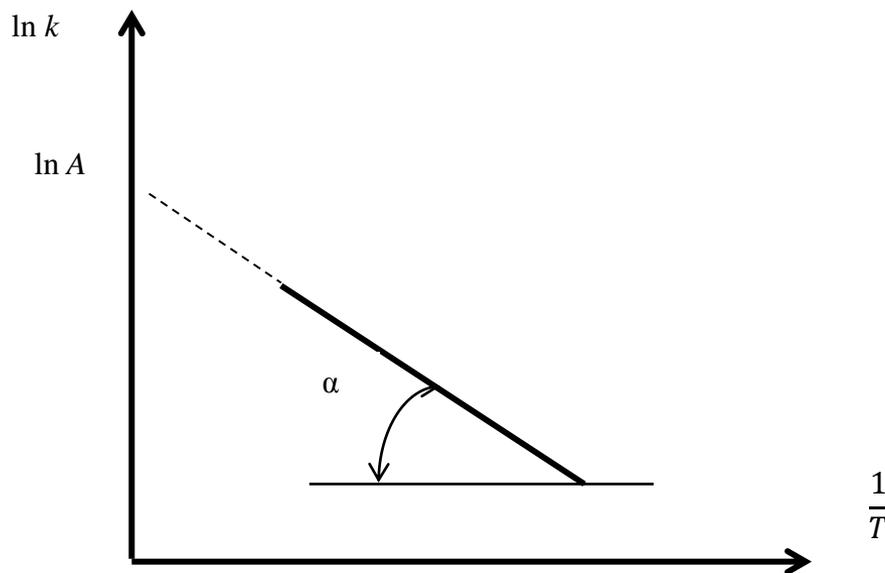
$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

$$F = \sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - y_i)^2$$

Макрокинетический параметр кажущейся энергии активации E_A определяется классическим графическим способом по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс и отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, для этого уравнение Аррениуса записывается в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT},$$

которое в координатах $\ln k, \frac{1}{T}$ задает уравнение прямой, как это показано на рисунке.



В результате проведенных ранее исследований по механической активации компонентов бетонной смеси установлено, что наиболее эффективной является активация **бинарной композиции цемента и песка (1:2,14 по массе)** в течение **5 минут** при скорости **1000 об/мин**, при этом песок имеет следующий гранулометрический состав: **70% по массе – фракция 2,5-1,25 мм, 30% - фракция 0,63-0,315 мм.**

Условия проведения механической активации :

- Размольные чаши – 2 металлических сосуда объемом 125 мл;
- Мелющие тела – корундовые шары диаметром 6 и 10 мм (в отношении 1:1 по объему);
- Отношение измельчаемой смеси к количеству мелющих тел 1:2 по массе;
- 1/3 чаши остается ненаполненной для свободного перемещения компонентов в процессе измельчения.



Мельница Retsch EMax



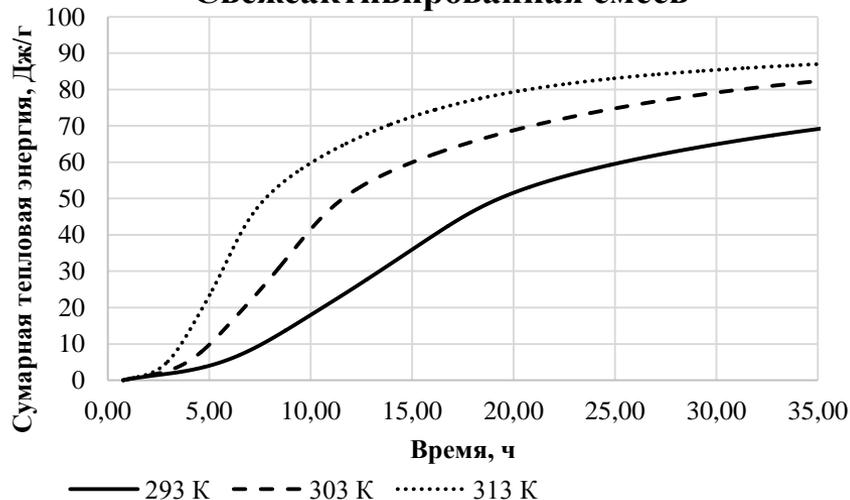
В результате механической активации получена тонкомолотая смесь, характеристики представлены в таблице.

Характеристики активированной цементно-песчаной композиции

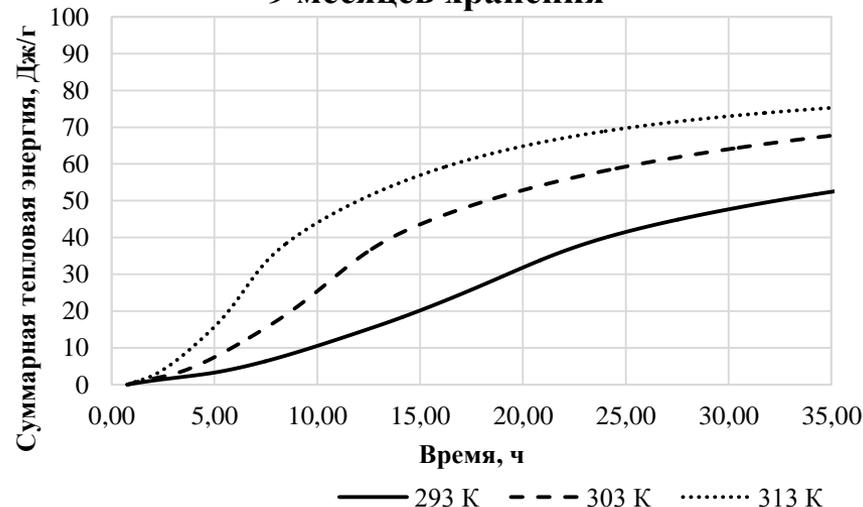
Удельная поверхность цементно-песчаной композиции до активации $S_{уд1}$ (см ² /г)	1487,8
Удельная поверхность активированной композиции $S_{уд2}$ (см ² /г)	3690,8
Отношение удельных поверхностей композиций $S_{уд2}/S_{уд1}$	2,5
Истинная плотность (г/см ³)	2,9
Насыпная плотность (г/см ³)	0,9
Остаток на сите 016 (%)	2,0
Остаток на сите 008 (%)	4,5

Проведен калориметрический анализ смесей, получены графики суммарной тепловой энергии для каждого рассматриваемого временного диапазона

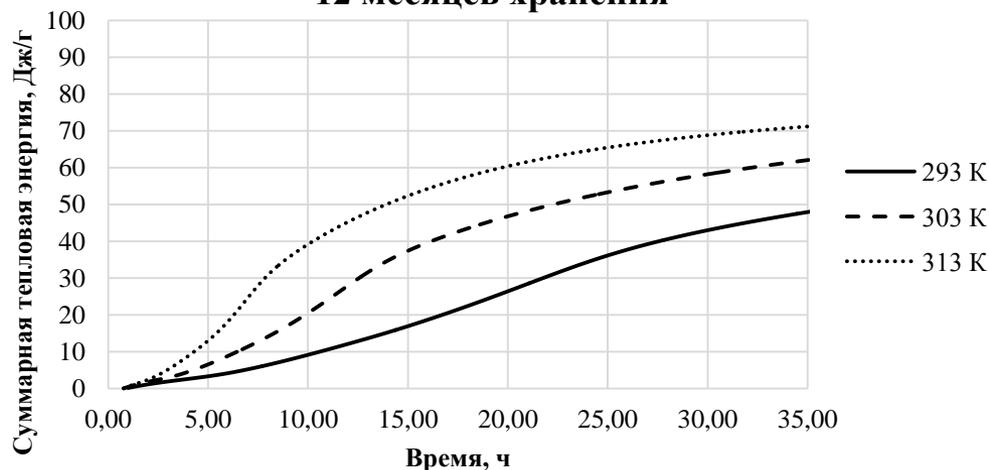
Свежеактивированная смесь



9 месяцев хранения

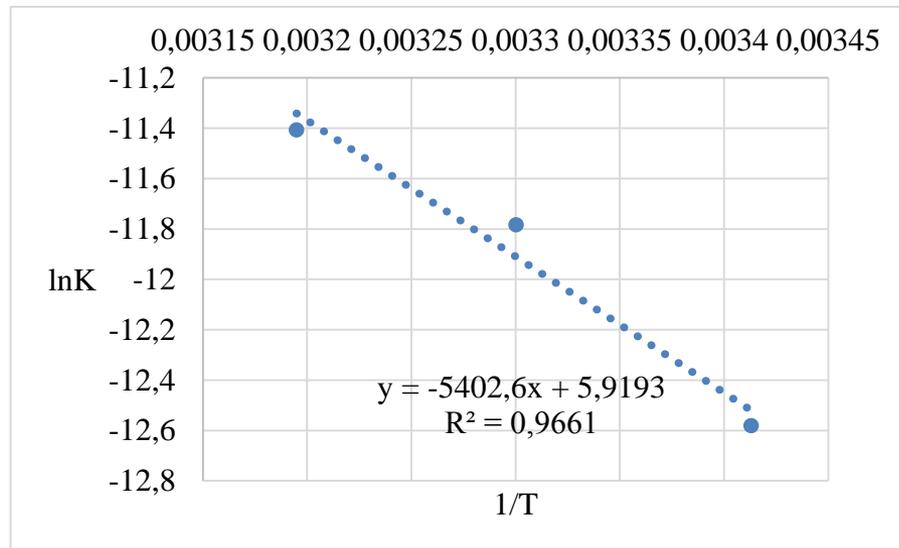


12 месяцев хранения



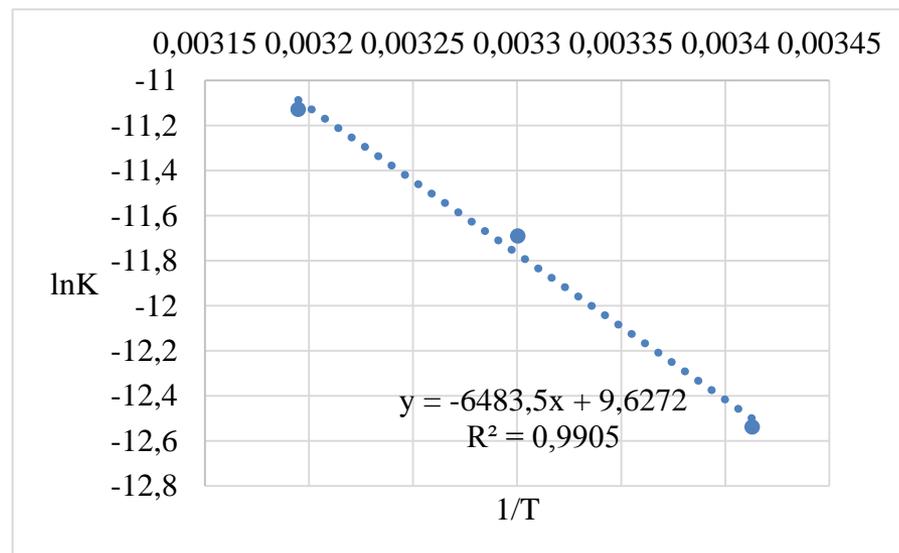
Расчет параметров макрокинетики для свежеактивированной композиции

Температура, К	1/T, 1/К	ln K	tg	Ea
293,00	0,003413	-12,5814	-5402,6	44919,38
303,00	0,003300	-11,7838		
313,00	0,003195	-11,4074		



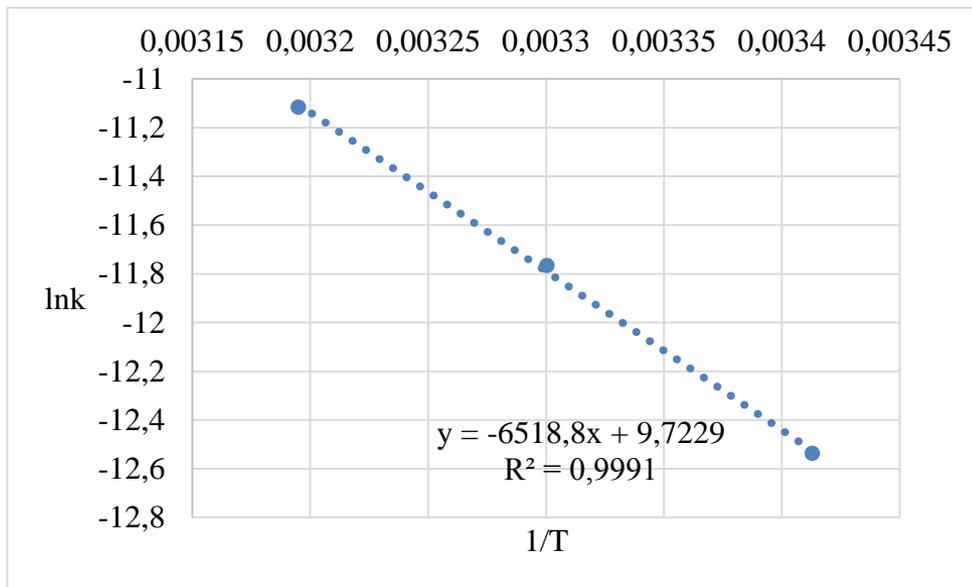
Расчет параметров макрокинетики для композиции после 9 месяцев хранения

Температура, К	1/T, 1/К	ln K	tg	Ea
293,00	0,003413	-12,5394	-6483,5	53906,41
303,00	0,003300	-11,6905		
313,00	0,003195	-11,1281		



Расчет параметров макрокинетики для композиции после 12 месяцев хранения

Температура, К	1/T, 1/К	ln K	tg	Ea
293,00	0,003413	-12,5374	-6518,8	54199,91
303,00	0,003300	-11,7666		
313,00	0,003195	-11,1166		



Изменение параметров макрокинетики активированной смеси при различном времени хранения

Состав	Энергия активации, кДж/моль
Свежая акт. ц.-п. композиция	44,9
9 месяцев хранения	53,9
12 месяцев хранения	54,2

Полученные данные свидетельствуют о потере стабильных свойств механоактивированных компонентов, результаты будут дополняться промежуточными значениями.

Выводы

В результате проведенного исследования:

1. Проведена активация цементно-песчаной смеси при разработанном ранее режиме активации;
2. Определены характеристики активированной цементно-песчаной смеси;
3. Проведен калориметрический анализ активированной композиции, хранящейся в рассматриваемом временном диапазоне (0-9-12 месяцев);
4. Определены параметры макрокинетики активированных компонентов: для свежеективированной цементно-песчаной смеси $E_A=44,9$ кДж/моль, для смеси, хранящейся 9 месяцев $E_A= 53,9$ кДж/моль, 12 месяцев $E_A= 54,2$ кДж/моль;
5. Полученные данные свидетельствуют о потере стабильных свойств механоактивированных компонентов, необходимо провести дополнительные исследования при 3 и 6 месяцах хранения смеси.

Полученные параметры макрокинетики используются для моделирования свойств и характеристик композиционных материалов на цементном вяжущем



**БАЛТИЙСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ИММАНУИЛА КАНТА**

*XIII Всероссийская конференция «Актуальные проблемы
прикладной математики и механики», посвященная памяти
академика А.Ф.Сидорова
2-8 сентября 2024г., пос. Джанхот (Краснодарский край)*

Спасибо за внимание!