

MassFinder software 3.0, Adams Library, NIST Library and Baser Library of Essential Oil Constituents. Relative percentage amounts of the separated compounds were calculated from FID chromatograms.

References

1. *Akzhigitova N.I.* Halophyte plants of middle Asia and it's indicational properties. — Tashkent, 1982. — P. 192.
2. Flora of Kazakhstan. — Vol. IX. — Almaty: Nauka Kazakhskoi SSR, 1996. — P. 304.
3. *Chopra R.N., Nayar S.L., Chopra I.C.* Glossary of Indian Medicinal Plants. — Council of Scientific and Industrial Research. — New Delhi, 1956.
4. *Sastri B.N.* The Wealth of India. — Council of Scientific and Industrial Research. — New Delhi, 1959.
5. *Manske & Holmes.* The Alkaloids. — Vol. III. — Chapter 22. — 1953.
6. *Asilbekova D.T., Tursunkhodzhaeva F.M., Nigmatullaev A.M.* Chemistry of Natural Compounds. — Vol. 45. — № 3. — New York: Spinger, 2009.
7. *Burasheva G.* Thesis ... doct. of chemical sciences. — Department of Chemistry, Kazakh National University. — Almaty, 2003. — 52 p.
8. CrossFire Beilstein Database. Substance identification (Beilstein (2010/01): Substances: Q01 hit 1, BRN 84619).
9. *Baisalova G.Zh.* Phytochemical investigation of Haloxylon ammodendron Bge. // Book of Abstracts of VIII International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds, 15–17 June 2009. — Eskisehir, Turkey. — P. 154.
10. *Rakhmadieva S.B., Mynbayeva Zh.T., Baisalova G.Zh.* Biologically active substances of certain euhalophytes and xerophytes of Kazakhstan // Book of Abstracts of VIII International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds, 15–17 June 2009. — Eskisehir, Turkey. — P. 114.

УДК 666.982.4

Принцип моделирования физико-химических свойств процесса твердения бетонных изделий

The principle of modeling physical & chemical characteristics of concrete products setting process

Кабылбекова У.М.

Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (e-mail: otkir_45@inbox.ru)

Мақалада бетон қоспаларының алғашқы қатаю мерзіміндегі физика-химиялық процестердің көрсеткіштері баяндалған. Бұл көрсеткіштер бетон материалдарының соңғы физикалық және механикалық қасиеттерін анықтауда қолданылады. Қатаю процестердің көрсеткіштерін анықтау үшін бетон қоспасының ылғалдығының азаю электр моделі берілген. Ұсынылған электр модель арқылы алғашқы қатаю мерзім көрсеткіштерін дер кезінде анықтап, бетон материалдарының соңғы көрсеткіштерін басқару мүмкіндіктері туады.

Initial physical and chemical parameters of concrete mixes setting were described in the article. Initial indices of concrete setting define final physical and mechanical properties of products. Electrical models of decreasing humidity were given for determination of setting indices. With the help of electrical model proposed one can determine setting time and to control the indices of final setting of concrete.

По результатам теоретических и экспериментальных исследований установлено, что процесс набора прочности бетонных изделий связан с изменением влажности, которая определяется количественным соотношением химически связанной (ХСВ) и свободной воды [1].

Несмотря на разнообразие представлений о химизме образования структур, содержание ХСВ и может быть выражено уравнением [1, 2]:

$$\frac{dw}{dt} = \gamma f(w_{\infty} - w), \quad (1)$$

где w_∞ — установившееся содержание ХСВ, при котором процесс гидратации прекращается; $w = w(t)$ — содержание ХСВ в текущий момент времени (рис. 1); $f(w)$ — функция, характеризующая зависимость скорости гидратации от отклонений концентрации от условий равновесия (предполагаемый вид показан на рисунке 2); γ — коэффициент ускорения или замедления реакции в зависимости от этапа структурообразования. В первом приближении определяется значением реакционной поверхности в данный момент структурообразования.

При $\gamma > 0$ содержание ХСВ согласно уравнению (1) увеличивается; при $\gamma < 0$ — уменьшается; при $\gamma = 0$ процесс гидратации прекращается. Поэтому явление возникновения и распада структур можно описать, задав единственную кривую (рис. 3).

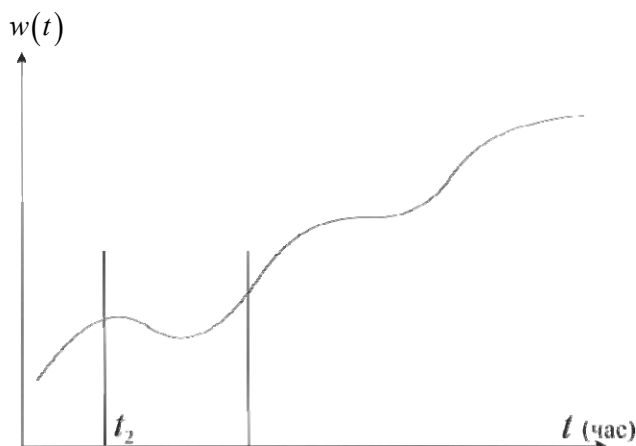


Рис. 1. Кинетика ХСВ в процессе твердения

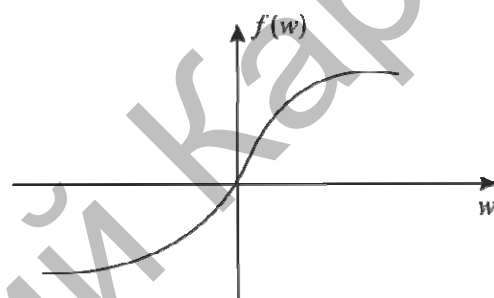


Рис. 2. Зависимость скорости гидратации от влажности в условиях, близких к равновесным

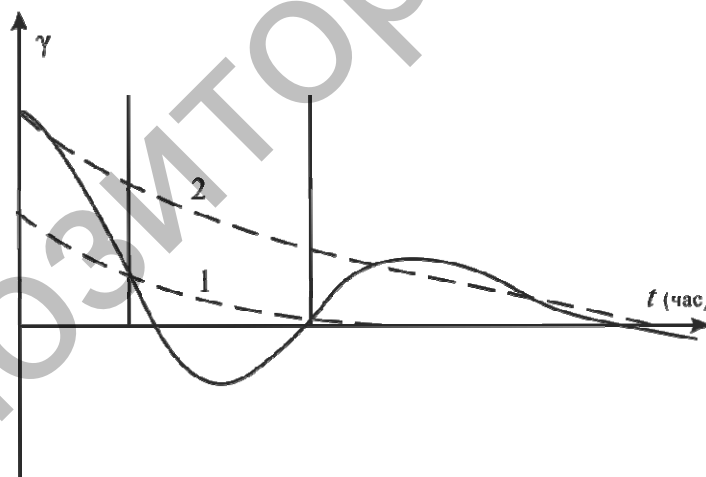


Рис. 3. Изменения коэффициента γ структурообразования

По экспериментальным данным γ (рис. 3) имеет вид затухающих колебаний, полупериод которых примерно равен длительности первого выброса, а амплитуда быстро убывает. Поэтому в большинстве случаев можно ограничиваться первым периодом колебаний кривой [3].

При больших t интерес представляет в основном аperiодическая составляющая коэффициента γ , которая определяет изменение среднего значения ХСВ [2, 3].

Кривую γ удобно представить математически как решение дифференциального уравнения. Положив, что γ является суммой затухающих колебаний «2» и медленно меняющихся средних значений «1», запишем уравнение в форме

$$\frac{d^2\gamma}{dt^2} + 2\alpha_3 \frac{d\gamma}{dt} + w_3^2 (\gamma - \gamma_m(t)) = 0, \quad (2)$$

$$w_0^2 \gamma = w_3^2 \gamma_m(t). \quad (3)$$

Параметры уравнения определяются по экспериментальным данным: в частности, $w_3 = \frac{2\pi}{T}$ (T — длительность первого выброса); α_3 — логарифмический декремент затухания.

Параметры определяются по начальному участку кривой, что позволяет найти значения ХСВ для интервалов времени больших T расчетным путем — на основании параметров начальных участков [3]. Измерения этой величины на начальных этапах твердения позволяют провести оценку прочности образца не ранее 3–7 суток после его изготовления, а для практических нужд часто бывает необходимо применение методов, позволяющих оценивать качество бетонных образцов или изделий до их затвердения. Такое прогнозирование можно осуществить на основе измерений содержания в образцах химически связанной и физически связанной («свободной») воды (СВ). Такие измерения представляют интерес для теории, так как начальная стадия гидратации легких бетонов почти не рассмотрена в литературе. Кроме того, изучение процесса гидратации позволяет прогнозировать плотность изделий, а следовательно, и общую пористость [2, 3].

Физико-химические характеристики процесса структурообразования бетона

Рассмотрим некоторые особенности твердения легкобетонных изделий. Исследования, проведенные в работе [3], свидетельствуют о том, что структурообразование легкого бетона происходит в несколько стадий. Первоначальная — быстрое соединение с водой гидрофильных минералов цемента, С3А, С2S, С4АF и гипса. В этот же период вода проникает в капилляры и более крупные поры легкого заполнителя, а также образуются этtringит, гидроалюминаты, гидроалюмоферриты, гелеобразные гидросиликаты, которые обволакивают зерна заполнителей и непрореагировавших минералов клинкера. Образование водных алюмосиликатов с ярко выраженной слоистой структурой и трубчатых кристаллов гидросиликатов кальция способствует появлению рыхлых участков оболочки, через которые вода диффундирует интенсивнее. По мере химического связывания воды (в процессе гидратации) происходит выделение большого числа кристаллогидратов в толще цементной частицы под оболочкой. Эти вторично образующиеся кристаллогидраты на определенной стадии разрушают первичную оболочку, что обуславливает начало основного периода гидратации. Отсюда следует, что общее водосодержание в цементном геле не влияет непосредственно на физико-химические процессы. Образующееся на определенной стадии в перенасыщенном ионном растворе гелеподобное вещество (водоалюмосиликаты) превращается затем в кристалл, окаймляя частицы непрогидратированного до конца цемента. Толщина каймы и суммарный объем в цементном камне зависят от толщины сольватных оболочек и объема связанной в цементном геле воды. Степень образования указанных выше компонентов определяется по количественному изменению водоцементного отношения (В/Ц) и виду заполнителей. Значительный вклад в начальной стадии вносит образование слабо связанной воды, так как энергия связи быстро гидратирующих минералов (С3А С4АF) сравнительно невелика.

В работе [1] для измерения ХСВ применен непосредственный метод высушивания, при котором становится невозможным дальнейшее исследование образца в условиях естественного твердения. В данной работе использован неразрушающий метод контроля, основанный на нелинейных свойствах новообразований, характеризующих частотными зависимостями. Следует заметить, что нелинейные свойства микроструктур, образовавшихся на первой стадии твердения, состоящих из малорастворимых этtringитов и заполнений, которые содержат пресыщенные растворы различных солей, можно наблюдать только в высокочастотных полях [3]. По мере возрастания ХСВ увеличиваются микроразрывы и микровключения: каналы и поры разделяются диэлектрическими пробками, и структура твердеющего бетона имеет кристаллическую структуру, аналогичную частицам аморфного вещества, являющимся полярным диэлектриком. Следует заметить, что у полярных диэлектриков наблюдается увеличение индукции в области насыщения, сопровождаемой электронной и ионной поляризацией в области высоких частот, при этом изменение индукции отстает от изменения напряженности поля. Эти обстоятельства позволяют произвести исследования электрофизических свойств твердеющей бетонной смеси в полях высокой частоты [4, 5].

Таким образом, микро- и макропористая структура цементного камня и состояние влаги в нем существенно влияют как на технологические свойства бетона, так и на протекание химических реакций.

Высокочастотные исследования процесса структурообразования бетонной смеси

В высокочастотном диапазоне исследуемый материал может быть представлен в виде некоторой цепи с сосредоточенными параметрами из активного (R) и реактивных (L и C) элементов, значения которых меняются с изменением влажности [6]. Например, бетонная смесь, содержащая значительное количество свободной влаги в начальный период твердения, имеет активную проводимость с небольшим значением индуктивности. Это объясняется тем, что каналы, заполненные водой с минимальными примесями, являются проводником, в результате чего образуется сеть проводников в полужолирующей среде. Такая структура обладает, в основном, активной проводимостью благодаря каналам, образующим сквозную структуру с некоторой индуктивностью за счет наводимых в объеме образца магнитных полей. По мере химического связывания воды каналы (поры) разделяются диэлектрическими пробками кристаллогидратов и воздуха, и ток проводимости убывает, убывают и индуктивные составляющие. Уменьшение содержания свободной влаги обуславливает появление и рост емкостной составляющей, характеризуемой токами смещения. После связывания большей части влаги структура бетона представляет собой диэлектрик с распределенными внутри проводниками-зернами, с остатками влаги в проводящих порах и с преобладанием реактивной — емкостной проводимости.

Таким образом, в результате частотных исследований процесса твердения бетона установлено, что с уменьшением влажности проводимость бетона имеет комплексный характер: в одних случаях она четко выражена во времени, в других — на него накладывается процесс разрушения структур. Эти обстоятельства позволяют представить процесс структурообразования бетонной смеси в виде некоторой цепи с сосредоточенными параметрами из активного сопротивления (R) и реактивных (L и C) элементов (рис. 4).

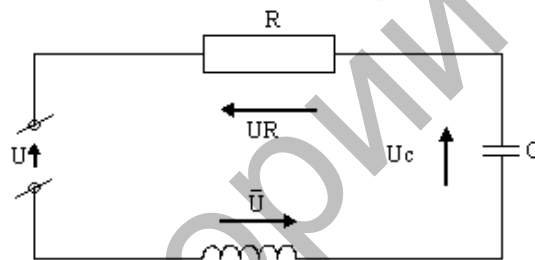


Рис. 4. Электрическая цепь R, L, C , питаемая синусоидальным напряжением $U = Um \sin \omega t$

Пример моделирования электрической цепи

Рассмотрим процессы, происходящие в электрической цепи синусоидальным переменным входным напряжением $U = Um \sin \omega t$ (рис. 3). При этом i создает падение напряжения $Ur + UL + Uc$. Эти падения уравнивают напряжения U .

Следовательно,

$$Ur + UL + Uc = Um \sin \omega t, \tag{4}$$

где $Ur = Ri$ — падение напряжения на сопротивлении; $UL = L \frac{di}{dt}$ — ЭДС самоиндукции катушки;

$Uc = \frac{1}{C} \int i dt$ — напряжение на конденсаторе C ; i — ток в цепи.

Таким образом,

$$Ri + L \frac{di}{dt} + \frac{1}{C} \int i dt = Um \sin \omega t, \tag{5}$$

в комплексном виде

$$RJ_m + j \omega L J_m + \frac{1}{j \omega C} J_m = U_m. \tag{6}$$

Искомое значение тока имеет вид

$$J_m = \frac{U_m}{R + j \omega L + \frac{1}{j \omega C}}. \tag{7}$$

Знаменатель выражения (7) является комплексным сопротивлением Z электрической цепи, схема которой представлена на рисунке 4.

$$Z = R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C}. \quad (8)$$

Теперь необходимо найти фазовый угол φ комплексного сопротивления Z . Так как $j\omega L$ и $\frac{1}{j\omega C}$ откладываются по оси мнимых величин, а R — по оси действительных величин, то угол $\varphi = \arg Z$ можно определить через дугу синуса или дугу тангенса.

Фазовый угол φ комплексного сопротивления Z равен

$$\varphi = \arctg \frac{\omega L - \frac{1}{\omega C}}{R}. \quad (9)$$

Построим дифференциальное уравнение, описывающее процессы в приведенной цепи (рис. 4). Процесс составления дифференциального уравнения обычно начинают с определения уравнений отдельных элементов, при необходимости учитывая их взаимное влияние.

Выразим ток и напряжение на элементах цепи через напряжение u_c на емкостном элементе:

– ток в контуре $i = C du_c / dt$;

– напряжение на резистивном элементе $u_r = ir = rC du_c / dt$;

– напряжение на индуктивном элементе $u_L = \frac{L di}{dt} = LC d^2 u_c / dt^2$.

Так как $u_L + u_r + u_c = u_{bx}$, то, подставив соответствующие напряжениям u_L и u_r выражения, получим:

$$LC \frac{d^2 u_c}{dt^2} + rC \frac{du_c}{dt} + u_c = u_{bx}, \quad (10)$$

которое после введения обозначений

$$T = \sqrt{LC}; \quad \zeta = 0,5R\sqrt{\frac{C}{L}}$$

приводится к стандартному виду

$$T^2 \partial^2 \frac{u}{\partial t^2} + 2\zeta T \frac{\partial u}{\partial t} + u = U_{вх}, \quad (11)$$

где T — постоянное времени звена; ζ — коэффициент относительного затухания.

Отсюда следует, что выражения (2) и (11) представляют уравнение неустойчивого колебательно-го звена с передаточным коэффициентом $K=1$ [7].

Так как коэффициент относительного затухания ζ , как и декремент затухания α , в уравнении (2), меньше единицы, это соответствует комплексным корням характеристического уравнения [7]. Следует заметить, что процесс структурообразования бетона существенно отличается от электрической цепи, составленной из активного сопротивления R , емкости C и индуктивности L . Однако дифференциальные уравнения процесса одинаковы, следовательно, динамические свойства и переходные процессы, происходящие в них, одни и те же.

Предложенная электрическая модель позволяет учитывать такие активные свойства, как проводимость диэлектрика (утечки, потеря в диэлектрике) [3], так и поверхностные явления, влияющие на физико-механические свойства бетона. Кроме того, данная электрическая цепь позволяет произвести экспрессный контроль параметров начальной стадии твердения и осуществить оптимизацию процессов с помощью компьютерного моделирования электрической цепи (рис. 4) в системе Micro-Cap8 [8].

Исследование электрической модели процесса набора прочности имеет практический интерес в области проектирования строительных изделий и автоматизации производства бетона.

References

1. Gorchakov T.I., Bazhenov Yu.M. Building materials. — М.: Stroyizdat, 1986. — P. 120–300.

2. *Bazhenov Yu.M.* Technology of the concrete. — M.: High school, 1987. — 268 p.
3. *Kabyzbekova U.M.* Over radio-frequency studies (SVCH) of the set to toughness hard tel with geterostrukturoy. — M.: Works MADI, — 1990. — 12 c.
4. *Vavilov V.S., Kekelidze N.P.* Action of the radiations on semiconductors. — M.: Science, 1988. — P. 212.
5. *Petrov K.S.* Radiomaterials, radio components and electronics. — Piter, 2004. — 500 p.
6. *Wolf Yu.S., Potter I.V.* Electrical engineering and electronics. — M.: Publishers VZPI, 1992. — 317 p.
7. *Voronov, Titov V.K.* Bases to theories of the automatic regulation and upravleniya. — M.: High school, 1977. — 325 p.
8. *Razevig V.D.* Shemotehnicheskoe modeling by means of Mikro-Cap8. — M.: Hot line, Telekom, 2003. — 365 p.

Репозиторий КАРГУ