

УДК 691.327

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ ПОРОВОЙ СРЕДЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В РАМКАХ КОНЦЕПЦИИ «ВНУТРЕННЕГО УВЛАЖНЕНИЯ»****В.В. КРАВЧЕНКО***(Брестский государственный технический университет)*

*Рассматриваются основные положения по моделированию основных параметров состояния поровой среды цементного камня в процессе твердения, учитывая применение метода «внутреннего увлажнения» структуры цементного камня, с использованием предварительно насыщенного пористого заполнителя. Показаны результаты моделирования по указанной проблематике, такие как изменение радиуса капиллярных пор с мениском, относительной влажности в поровой среде, порового давления в процессе твердения.*

**Ключевые слова:** цементный камень, самовысыхание, внутреннее увлажнение, пористый заполнитель, относительная влажность, поровое давление.

**Введение.** В настоящее время механизмы аутогенной усадки изучены недостаточно, в научном сообществе существует только общее согласие о взаимосвязи между аутогенной усадкой и изменением относительной влажности в поровой среде цементного камня, которое базируется на феноменологических представлениях. По данным [1], аутогенная усадка развивается в изолированных изотермических цементных системах, поэтому она практически не проявляется в традиционных бетонах или, по крайней мере, она весьма незначительна по сравнению с физической усадкой. Вместе с тем ее влияние ощутимо в высококачественных бетонах, имеющих плотную структуру с низкой проницаемостью. Особенно это заметно в высококачественных бетонах, применяемых для изготовления сталетрубобетонных элементов, в которых контакт бетонного ядра с окружающей средой практически отсутствует.

В изолированной цементной системе аутогенная усадка является следствием развития химической усадки, возникающей в процессе гидратации цемента, поскольку большая часть химической усадки преобразуется в полые поры внутри структуры твердеющего цементного камня, пространство которых заполнено газообразной фазой – смесью водяного пара и воздуха. Появление газообразной фазы в поровой среде цементного камня приводит к формированию менисков на поверхности раздела жидкой и газообразной фаз, что, в свою очередь, приводит к возникновению в поровой среде капиллярного давления, рассматриваемого в качестве основной причины возникновения аутогенной усадки. Процесс химической усадки сопровождается постепенным уменьшением относительной влажности в поровой структуре цементного камня, так называемым процессом «самовысыхания» структуры цементного камня (англ. – self-desiccation) [1; 2]. Для предотвращения процесса «самовысыхания» и связанного с ним проявления аутогенной усадки в течение нескольких десятков лет успешно развивается и имеет опыт практического применения метод «внутреннего увлажнения» структуры бетона (англ. – internal curing). Основная суть метода «внутреннего увлажнения» заключается во введении в твердеющую структуру цементного камня специальных резервуаров дополнительной воды, не являющейся частью воды затворения, которая затем в процессе гидратации мигрирует в поровую среду цементного камня и заполняет его обезвоженные поры, предотвращая тем самым процесс «самовысыхания».

В данной работе рассматриваются положения предлагаемой модели, позволяющей прогнозировать основные параметры состояния поровой среды цементного камня в процессе твердения, с учетом применения метода «внутреннего увлажнения», где в качестве резервуаров дополнительной воды используется предварительно насыщенный водой пористый заполнитель.

**Геометрическая модель поровой структуры цементного камня.** В основе принятой геометрической модели пор лежат положения о строении поровой структуры цементного камня, представленные в работах К. Маекава и других [3; 4].

Согласно модели К. Маекава и других авторов, общая пористость цементного камня рассматривается как сумма объемов капиллярных пор, пор геля и межслоевых пор геля, которая в виде математической зависимости определяется следующим образом:

$$\phi_t = \phi_c + \phi_g + \phi_{lr}, \quad (1)$$

где  $\phi_t$ ,  $\phi_c$ ,  $\phi_g$ ,  $\phi_{lr}$  – соответственно относительный объем общей, капиллярной, гелевой и межслоевой пористости в цементной матрице.

Поскольку свойства материала, обусловленные его пористостью, зависят не только от общего объема пор, но и от строения порового пространства, модель поровой структуры должна отражать характер распределения пор по размерам.

Распределение пор по размерам для капиллярных и гелевых пор в модели К. Маекава и других предложено аппроксимировать по упрощенным функциям распределения Raleigh – Ritz (рисунок 1):

$$V_i = 1 - \exp[-B_i \cdot r]; \quad (2)$$

$$dV_i = B_i \cdot r \cdot \exp[-B_i \cdot r] \cdot d \ln r, \quad (3)$$

где  $V_i$  – объемная доля пористости, ограниченная заданным размером пор [-];  $B_i$  – параметр распределения пористости;  $r$  – размер (радиус) пор.

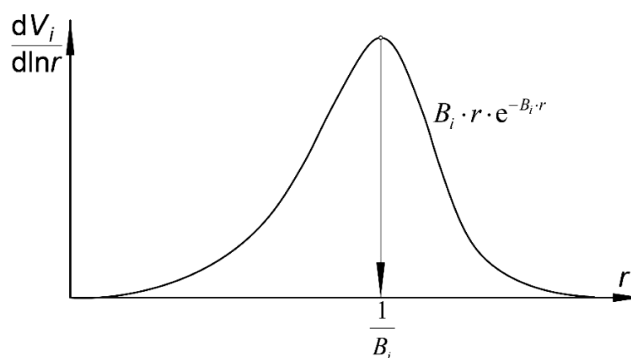


Рисунок 1. – Вид функции дифференциального распределения пор в модели К. Маекава и других авторов

Параметр распределения  $B_i$  характеризует расположение (координату) пика (экстремума) дифференциальной кривой на логарифмической шкале радиусов пор.

Параметр распределения  $B_i$  определяется по методике, указанной в [3; 4].

**Водный баланс в твердеющей структуре цементного камня.** В гидратирующей цементной системе вода может быть разделена на три состояния:

- химически связанная вода;
- физически связанная (адсорбированная) вода;
- свободная (капиллярная) вода.

В твердеющей цементной системе количество химически связанной воды зависит от вида и механизма химических реакций, наиболее характерных для основных клинкерных минералов цементных систем, а также степени гидратации и первоначального объема каждого клинкерного минерала.

На основании стехиометрических расчетов зависимость для определения химически связанной воды в произвольный момент времени имеет следующий вид:

$$V_{w,ne} = \sum_{j=1}^{n_c} \left( \frac{n_w}{n_{cl,n}} \cdot \frac{M_w}{M_{cl,n}} \cdot \frac{\rho_{cl,n}}{\rho_w} \cdot V_{cl,n}^0 \cdot \alpha_{cl,n} \right)_j, \quad (4)$$

где  $V_{w,ne}$  – относительный объем химически связанной воды в цементной матрице;  $M_w$  – молярная масса воды;  $M_{cl,n}$  – молярная масса  $n$ -го клинкерного минерала ( $n \in \{C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF, CA\}$ );  $\rho_{cl,n}$  – плотность  $n$ -го клинкерного минерала;  $\rho_w$  – плотность воды;  $\frac{n_w}{n_{cl,n}}$  – соотношение стехиометрических коэффициентов воды и  $n$ -го клинкерного минерала;  $V_{cl,n}^0$  – начальный относительный объем  $n$ -го клинкерного минерала в цементной матрице;  $\alpha_{cl,n}$  – степень гидратации  $n$ -го клинкерного минерала;  $n_r$  – количество химических реакций, описывающих процесс гидратации цементной системы.

Другой подход к определению химически связанной воды основан на экспериментальных данных, полученных в процессе гидратации цемента различными исследователями.

Так, по данным Т. Powers и Т. Brownyard [5], количество химически связанной воды в полностью прогидратировавшей цементной системе составляет примерно 0,23 г/г количества прореагировавшего цемента. Для прогнозирования степени гидратации отдельного портландцементного клинкерного минерала используется модель, предложенная L. Parrot и D. Killoh [6; 7]. Для прогнозирования степени гидратации клинкерного минерала СА используется модель, предложенная N. Ukrainczyk и др. [8].

Начальный относительный объем  $n$ -го клинкерного минерала в цементе определяется по следующей зависимости:

$$V_{cl,n}^0 = \left[ \frac{m_{cl,n}}{\rho_{cl,n}} \cdot \frac{1}{\sum_{j=1}^{4(5)} \frac{m_{cl,j}}{\rho_{cl,j}}} \right] \cdot V_{c,0}, \quad (5)$$

где  $V_{c,0}$  – начальный относительный объем цемента в цементной матрице;  $m_{cl,n}$  – массовая доля отдельного  $n$ -го клинкерного минерала в цементе.

Массовые доли клинкерных минералов определяются исходя из минералогического состава используемого цемента, либо исходя из химического состава, используя одну из существующих моделей расчета минералогического состава, например, самую распространенную модель R. Vague [9].

Начальный относительный объем цемента в цементной матрице определяется исходя из суммарного объема цемента и воды затворения, содержащихся в цементной системе:

$$V_{c,0} + V_{w,0} = V_{c,0} \cdot \left( 1 + \frac{V_{w,0}}{V_{c,0}} \right) = 1; \quad (6)$$

$$V_{c,0} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_c}{\rho_w} \cdot \frac{B}{C}}, \quad (7)$$

где  $V_{w,0}$  – начальный относительный объем воды в цементной матрице;  $\rho_c$  – плотность цемента;  $\frac{B}{C}$  – водоцементное отношение.

Количество воды цементного геля определяется из предположения, что вода заполняет весь объем пор частиц цементного геля, т.е. фактически объем воды цементного геля равен объему гелевой пористости:

$$V_{w,g} = V_{CSH}^{LD} \cdot \phi_{CSH}^{LD} + V_{CSH}^{HD} \cdot \phi_{CSH}^{HD}, \quad (8)$$

где  $V_{w,g}$  – относительный объем воды цементного геля в цементной матрице;  $V_{CSH}^{LD}$  – относительный объем цементного геля низкой плотности в цементной матрице;  $V_{CSH}^{HD}$  – относительный объем цементного геля высокой плотности в цементной матрице;  $\phi_{CSH}^{LD}$  – пористость геля низкой плотности;  $\phi_{CSH}^{HD}$  – пористость геля высокой плотности.

Относительный объем цементного геля низкой и высокой плотности определяется на основании стехиометрических расчетов по уравнениям химических реакций в принятой модели гидратации цемента.

По данным [10], пористость цементного геля низкой плотности составляет 37,3%, высокой плотности 23,7%.

Количество адсорбированной воды зависит от значения относительной влажности в поровой среде цементного камня.

Относительная влажность поровой среды – отношение равновесного давления пара в поровой среде к давлению насыщенного пара:

$$RH = \frac{p_g}{p_{g,s}}, \quad (9)$$

где  $RH$  – относительная влажность поровой среды цементного камня;  $p_g$  – равновесное давление пара в поровой среде;  $p_{g,s}$  – давление насыщенного пара.

Количество адсорбированной воды можно определить по следующей зависимости:

$$V_{w,ads} = \delta_{ads} \cdot A_{ads}, \quad (10)$$

где  $V_{w,ads}$  – относительный объем адсорбированной воды в цементной матрице;  $\delta_{ads}$  – толщина слоя адсорбированной воды;  $A_{ads}$  – относительная площадь поверхности адсорбирующих пор.

Для определения толщины слоя адсорбированной воды как функции относительной влажности поровой среды принята зависимость (11), предложенная в работе [11], которая выведена на основе положений теории полимолекулярной адсорбции (англ. Brunauer – Emmett – Teller theory).

$$\delta_{ads} = \frac{5,25 \cdot 10^{-9} \cdot RH}{\left(1 - \frac{RH}{RH_{S_{w,p}=1}}\right) \cdot \left(1 - \frac{RH}{RH_{S_{w,p}=1}} + 15 \cdot RH\right)}, \quad (11)$$

где  $RH_{S_{w,p}=1}$  – относительная влажность, соответствующая полностью насыщенным влагой порам.

В практических расчетах величину относительной влажности, соответствующей полностью насыщенным влагой порам, можно принять равной 100%. Толщина адсорбционного слоя воды, полученная по результатам испытаний, проведенных в работе [12], составляет примерно  $3\text{ \AA}$  при  $RH = 20\%$  и  $18\text{ \AA}$  при  $RH = 100\%$ , исходя из чего можно сделать вывод, что толщина адсорбированного слоя воды уменьшается с уменьшением значения относительной влажности.

Свободная вода – вода, заключенная в капиллярах и ограниченная менисками, за исключением очень тонкого слоя воды, адсорбционно связанного со стенками капилляра. В произвольный момент времени количество свободной воды можно определить исходя из баланса объемов воды, находящихся в твердеющей цементной системе:

$$V_{w,c} = V_{w,0} - V_{w,ne} - V_{w,g} - V_{w,ads}, \quad (12)$$

где  $V_{w,0}$  – начальный относительный объем воды в цементной матрице;  $V_{w,c}$  – относительный объем свободной воды в цементной матрице.

Начальное объемное содержание воды в цементной системе определяется по следующей зависимости:

$$V_{w,0} = 1 - V_{c,0}. \quad (13)$$

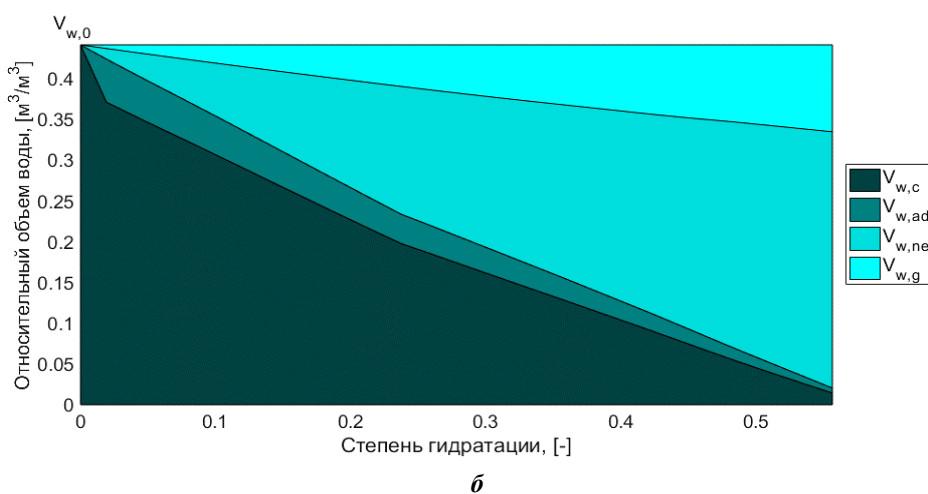
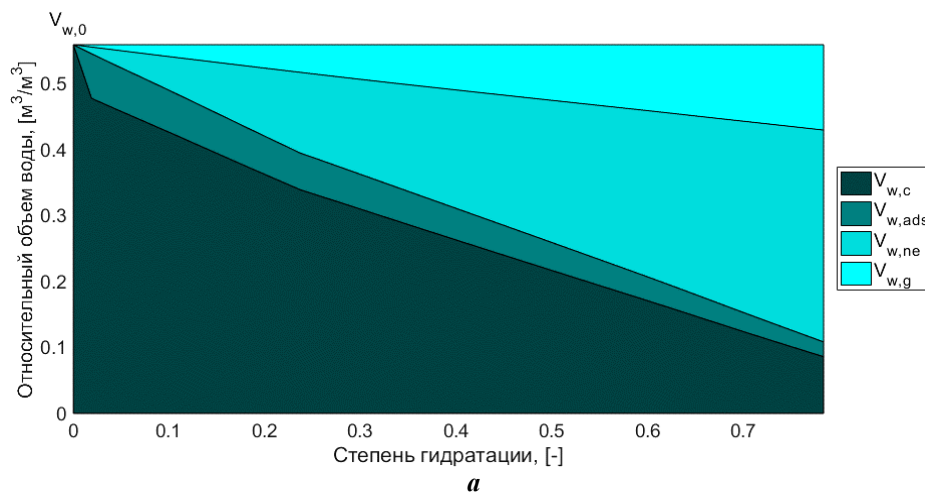


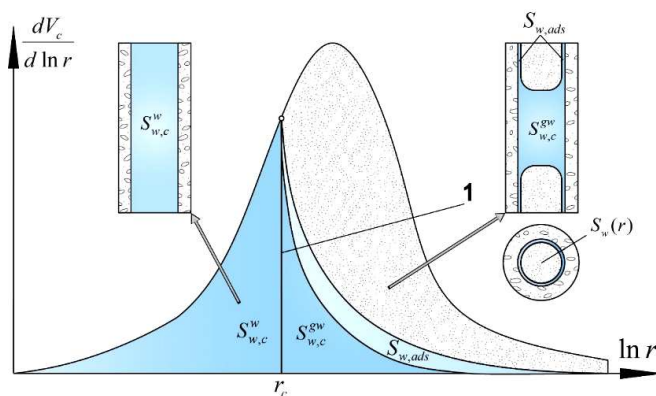
Рисунок 2. – Изменение объемного содержания воды в цементном камне при  $V/Ц = 0,4$  (а) и  $V/Ц = 0,25$  (б) (время твердения 0...100 сут, определено по исходным данным [13])

### Моделирование параметров термодинамического состояния поровой среды цементного камня.

Основными параметрами термодинамического состояния в поровой среде цементного камня являются: относительная влажность, размер (радиус) капилляра с мениском и толщина слоя адсорбированной воды.

Для выполнения условия термодинамического равновесия в поровой структуре цементного камня в произвольный момент времени все поры размером (радиусом) меньше, чем  $r_c$ , будут полностью заполнены свободной водой, остальная часть объема пор будет заполнена свободной, адсорбированной водой и газом [3; 4] (рисунок 3).

С увеличением степени гидратации координата раздела фаз будет смещаться в сторону уменьшения значения  $r_c$ .



1 – граница раздела фаз «жидкость – газ»

Рисунок 3. – Распределение воды в поровом пространстве цементного камня

Степень насыщения капиллярных пор влагой исходя из условия термодинамического равновесия в поровой структуре определяется по следующей зависимости:

$$S_{w,p} = S_{w,c}^w + S_{w,c}^{gw} + S_{w,ads}, \quad (14)$$

где  $S_{w,c}^w$  – объемная доля поровой влаги, полностью заполняющей капиллярные поры;  $S_{w,c}^{gw}$  – объемная доля поровой влаги, частично заполняющей капиллярные поры;  $S_{w,ads}$  – объемная доля поровой влаги, адсорбированной на стенках капилляров.

Объемную долю поровой влаги, полностью заполняющей капиллярные поры, можно определить исходя из дифференциальной функции распределения капиллярной пористости [3; 4]:

$$S_{w,c}^w = \int_0^{r_c} \frac{dV_c}{d \ln r} \cdot d \ln r = \int_0^{r_c} dV_c, \quad (15)$$

где  $r_c$  – радиус капилляра с мениском;  $\frac{dV_c}{d \ln r}$  – дифференциальная функция распределения капиллярной пористости.

Объемная доля поровой влаги, частично заполняющей капиллярные поры, по данным [3; 4], может быть определена в зависимости от объемной доли, полностью заполняющей капиллярные поры:

$$S_{w,c}^{gw} = -S_{w,c}^w \cdot \ln(S_{w,c}^w). \quad (16)$$

В свою очередь, объемная доля поровой влаги, адсорбированной на стенках капилляров, по данным [3; 4] определяется в зависимости по степени заполнения влагой обезвоженных пор:

$$S_{w,ads} = \int_{r_c}^{\infty} S_w(r) \cdot dV_c, \quad (17)$$

где  $S_w(r)$  – степень заполнения влагой пор размером (радиусом)  $r$ .

Степень заполнения влагой обезвоженных капиллярных пор определяется по зависимости [3; 4]:

$$S_w(r) = 1 - \left( \frac{r - \delta_{ads}}{r} \right)^2 \approx \frac{2 \cdot \delta_{ads}}{r}, \quad (18)$$

где  $r$  – радиус единичной обезвоженной поры.

После подстановки (18) в (17) зависимость для определения значения  $S_{w,ads}$  примет следующий вид:

$$S_{w,ads} = 2 \cdot \delta_{ads} \cdot \int_{r_c}^{\infty} \frac{dV_c}{r}. \quad (19)$$

Исходя из баланса фаз, заполняющих поровое пространство цементной матрицы, степень насыщения капиллярных пор влагой – это отношение количества жидкой фазы, находящейся в поровом пространстве (свободной и адсорбированной воды, а также дополнительной воды, полученной в результате внутреннего увлажнения) к общему объему пор:

$$S_{w,p} = \frac{(V_{w,c} + V_{w,ads}) + V_{w,ic}}{\phi_c}, \quad (20)$$

где  $V_{w,ic}$  – относительный объем дополнительной воды.

В произвольный момент времени относительный объем капиллярной пористости также можно определить исходя из объемов фаз, заполняющих поровую структуру цементного камня – свободной, адсорбированной воды и газа (см. рисунок 3):

$$\phi_c = V_{w,c} + V_{w,ads} + V_g, \quad (21)$$

где  $V_g$  – относительный объем газообразной фазы в цементной матрице.

В начальный момент времени (в момент затворения водой) объем капиллярной пористости равен начальному относительному объему воды в цементной системе.

В произвольный момент времени суммарный объем свободной и адсорбированной воды можно определить исходя из уравнения баланса объемов воды (12):

$$V_{w,c} + V_{w,ads} = V_{w,0} - V_{w,ne} - V_{w,g}. \quad (22)$$

Принимая объем газообразной фазы, заполняющей обезвоженные поры, равным объему химической усадки, получаем окончательную зависимость для определения объема капиллярной пористости:

$$\phi_c = (V_{w,0} - V_{w,ne} - V_{w,g}) + \epsilon_{ch}, \quad (23)$$

где  $\epsilon_{ch}$  – относительный объем химической усадки в цементной матрице.

Относительный объем химической усадки в цементной матрице определяется как

$$\epsilon_{ch} = \sum_{n=1}^{4(5)} \epsilon_{ch,n} \cdot V_{cl,n}^0 \cdot \alpha_{cl,n}, \quad (24)$$

где  $\epsilon_{ch,n}$  – величина химической усадки  $n$ -го клинкерного минерала.

Величина химической усадки  $n$ -го клинкерного минерала – отношение разности молярных объемов реагентов и продуктов гидратации к молярному объему клинкерного минерала, с учетом стехиометрических коэффициентов, определенных из соответствующей химической реакции, в которой участвует данный клинкерный минерал.

Поскольку в поровой среде цементного камня находится не вода, а фактически водный раствор различных солей, то фактическая относительная влажность в поровой среде цементного камня будет отличаться от относительной влажности, определяемой на основании классического уравнения закона Кельвина.

На основании положений классической теории термодинамики, используя физические законы Рауля и Кельвина, можно получить зависимость для определения фактической относительной влажности в поровой среде [2; 14]:

$$\ln \left( \frac{RH}{a_w} \right) = - \frac{2 \cdot \gamma_{12}(T) \cdot M_w}{r_m \cdot \rho_w \cdot R \cdot T}; \quad (25)$$

$$r_m = r_c - \delta_{ads}, \quad (26)$$

где  $\gamma_{12}$  – поверхностное натяжение воды на границе раздела фаз «жидкость – газ»;  $r_m$  – радиус мениска;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – фактическая температура окружающей среды;  $a_w$  – активность воды в растворе.

При низких концентрациях ионов в растворе активность воды может быть определена по следующей зависимости:

$$a_w = \frac{C_w}{C_w + \sum_i C_i}, \quad (27)$$

где  $C_w$  – молярная концентрация воды;  $C_i$  – молярная концентрация  $i$ -го растворенного иона.

Молярные концентрации основных ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , содержащихся в поровой жидкости, можно определить по методике, указанной в [15].

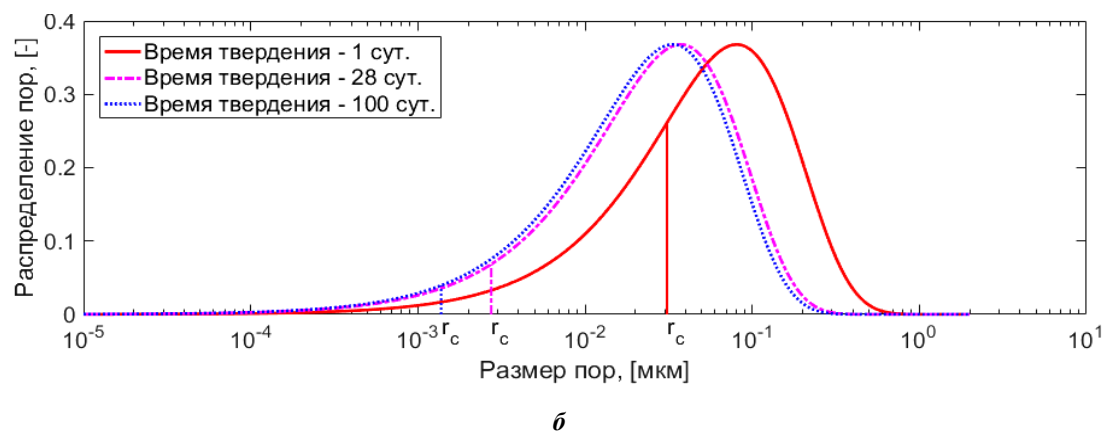
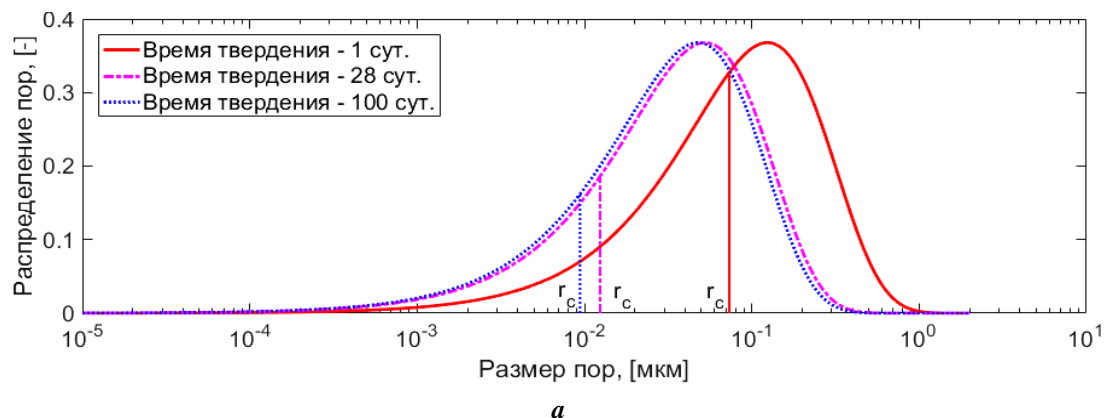
Для определения поверхностного натяжения воды на границе раздела фаз «жидкость – газ» принята следующая зависимость [16]:

$$\gamma_{12}(T) = 235,8 \cdot \left(1 - \frac{T}{647,096}\right)^{1,256} \cdot \left(1 - 0,625 \cdot \left(1 - \frac{T}{647,096}\right)\right) \cdot 10^{-3}. \quad (28)$$

Поочередно подставляем (15) в (16), затем (15), (16), (17) в (14), после чего из (21) и (23) получаем выражение  $V_{w,c} + V_{w,ads} = \phi_c - \varepsilon_{ch}$ , которое подставляем в (20) и окончательно получим следующее уравнение термодинамического равновесия в поровой среде цементного камня:

$$\left(\int_0^{r_c} dV_c\right) \cdot \left(1 - \ln\left(\int_0^{r_c} dV_c\right)\right) + 2 \cdot \delta_{ads} \cdot \int_{r_c}^{\infty} \frac{dV_c}{r} = 1 - \frac{\varepsilon_{ch} - V_{w,ic}}{\phi_c}. \quad (29)$$

Уравнение (29) совместно с зависимостями (11) и (25) образуют систему уравнений для определения необходимых параметров термодинамического состояния в поровой среде цементного камня (рисунок 4).



**Рисунок 4. – Изменение размера капилляра с мениском в поровой структуре цементного камня при  $V/C = 0,4$  (а) и  $V/C = 0,25$  (б) (определено по исходным данным [13])**

**Моделирование основных параметров процесса миграции дополнительной воды в поровую среду цементного камня.** Основная движущая сила миграции дополнительной воды в поровую среду цементного камня – разность капиллярных давлений, возникающих в капиллярных порах цементного камня и пористого заполнителя в результате значительного отличия их геометрических размеров.

На основании закона Лапласа в мелких капиллярных порах цементного камня действует более высокое капиллярное давление, чем в крупных капиллярных порах пористого заполнителя, что приводит к возникновению градиента капиллярного давления и, как следствие, к возникновению движения потока (фильтрации) влаги. Для смачивающих жидкостей поток влаги будет всегда направлен к мениску с меньшим радиусом кривизны, т.е. в направлении капиллярных пор цементного камня (рисунок 5).

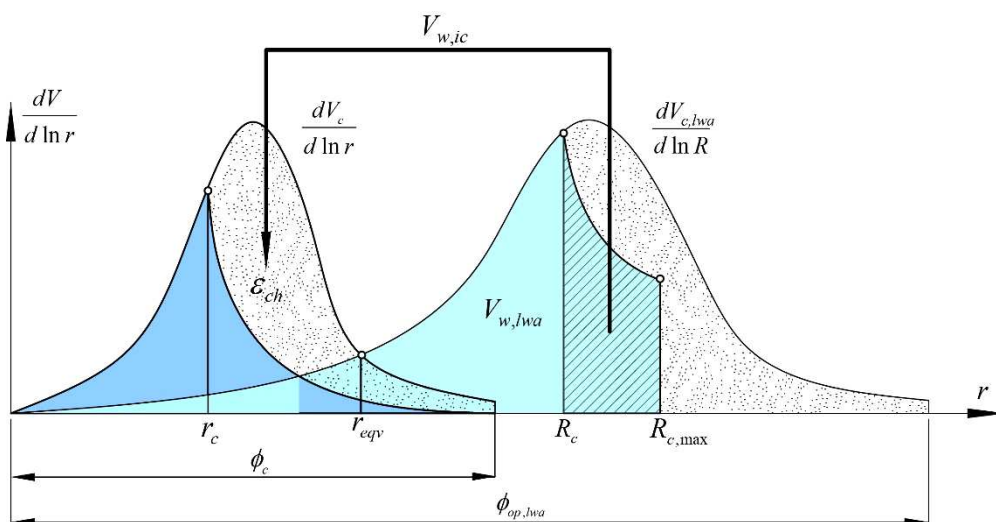


Рисунок 5. – Схема процесса внутреннего увлажнения цементного камня

Однако в реальной структуре цементного камня встречаются случаи, для которых теоретические выводы не находят подтверждения. Например, если изменить форму капилляра, как это показано на рисунке 6, то согласно сорбционной теории миграция влаги при определенных условиях окажется невозможной из-за отсутствия разности капиллярных потенциалов.

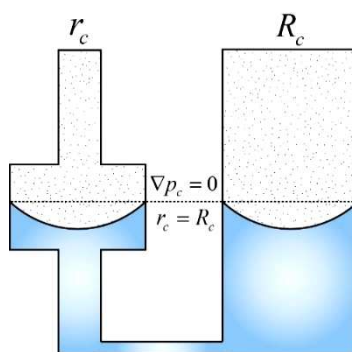


Рисунок 6. – Графическая интерпретация к определению «сорбционного равновесия» в поровой среде цементного камня

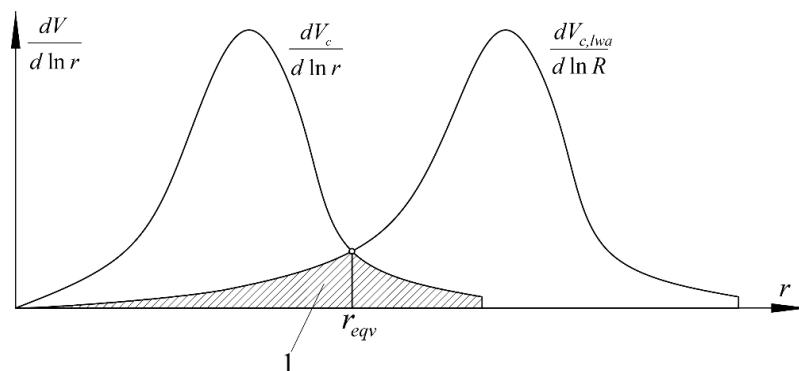
В случае, представленном на рисунке 6, в состоянии «сорбционного равновесия» могут (но необязательно) находиться поры в количестве, равном площади заштрихованной области. Остальные поры, пока они сообщаются, доступны для заполнения водой за счет разности капиллярных потенциалов.

Следовательно, учитывая «сорбционное равновесие» (рисунок 7), начало процесса внутреннего увлажнения возможно при выполнении следующего условия:

$$r_c < r_{eqv}, \tag{30}$$

где  $r_{eqv}$  – равнозначный радиус пор. Равнозначный радиус пор – значение радиуса пор, присутствующего как в структуре пор цементного камня, так и пористого заполнителя.





1 – область «сорбционного равновесия»

Рисунок 7. – «Сорбционное равновесие» в поровой структуре цементного камня и пористого заполнителя

Значение равнозначного радиуса  $r_{eqv}$  можно определить из решения следующего уравнения:

$$B_c \cdot r_{eqv} \cdot \exp[-B_c \cdot r_{eqv}] = B_{lwa} \cdot r_{eqv} \cdot \exp[-B_{lwa} \cdot r_{eqv}]. \quad (31)$$

где  $B_{lwa}$  – параметр распределения пор пористого заполнителя.

Параметр распределения  $B_{lwa}$  можно определить на основании зависимости, указанной в [17]:

$$B_{lwa} = -\frac{A_{lwa} \cdot \ln(1 - \phi_{op,lwa})}{2 \cdot \phi_{op,lwa}}, \quad (32)$$

где  $A_{lwa}$  – площадь поверхности открытых пор в единице объема;  $\phi_{op,lwa}$  – относительный объем открытой пористости в структуре пористого заполнителя.

Площадь поверхности открытых пор пористого заполнителя, определяется по следующей зависимости:

$$A_{lwa} = a_{lwa} \cdot \phi_{op,lwa} \cdot \rho_{lwa}, \quad (33)$$

где  $a_{lwa}$  – удельная поверхность пор пористого заполнителя;  $\rho_{lwa}$  – средняя плотность гранул пористого заполнителя.

Для пористого заполнителя структура пористости (относительный объем открытой и закрытой пористости), а также параметры пористости (удельная поверхность открытых пор) определяется экспериментально методом ртутной порометрии.

Теоретически окончание процесса внутреннего увлажнения происходит при условии полного исчерпания зарезервированной дополнительной воды, находящейся в пористом заполнителе, т.е. при выполнении следующего условия:

$$V_{w,ic} > V_{w,lwa}, \quad (34)$$

где  $V_{w,lwa}$  – начальное количество воды, содержащееся в пористом заполнителе.

Начальное количество воды, содержащееся в пористом заполнителе, определяется в зависимости от степени объемного водонасыщения гранул пористого заполнителя и его фактической концентрации в композитной цементной системе:

$$V_{w,lwa} = W_{v,lwa} \cdot \frac{V_{lwa,f}}{V_{cm}}, \quad (35)$$

где  $W_{v,lwa}$  – объемное водонасыщение пористого заполнителя;  $V_{lwa,f}$  – фактический относительный объем пористого заполнителя в композитной цементной системе;  $V_{cm}$  – относительный объем цементной матрицы в композитной цементной системе.

Очевидно, что интенсивность процесса миграции дополнительной воды в поровую структуру цементного камня будет зависеть от интенсивности образования обезвоженных пор в его структуре. Кроме того, на интенсивность миграции будет оказывать влияние то, на какую глубину от поверхности гранулы способна мигрировать дополнительная вода внутрь поровой структуры цементного камня. Мигрируя внутрь поровой структуры цементного камня, дополнительная вода обеспечивает внутреннее увлажнение пор цементной матрицы, располагаемых вокруг каждой гранулы пористого заполнителя, на расстоя-

нии, равном глубине миграции влаги, т.е. вокруг каждой гранулы пористого заполнителя формируется определенный объем цементной матрицы, подверженной внутреннему увлажнению. Соответственно, объем цементной матрицы, располагаемой на расстоянии большем чем способна мигрировать дополнительная вода от поверхности пористой гранулы, будет недоступен для внутреннего увлажнения.

Таким образом, интенсивность процесса миграции дополнительной воды можно описать следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial V_{w,ic}}{\partial \tau} = f_{ic}(l_{mig}) \cdot \frac{\partial \epsilon_{ch}}{\partial \tau}, \quad (36)$$

где  $f_{ic}$  – доля объема цементной матрицы, подверженной внутреннему увлажнению;  $l_{mig}$  – глубина миграции дополнительной воды, внутрь поровой структуры цементного камня.

Также на объем цементной матрицы, подверженной внутреннему увлажнению, будет оказывать влияние концентрация пористого заполнителя в объеме цементной матрицы и размер его гранул. Повышение концентрации пористого заполнителя приведет к увеличению количества гранул в единице объема цементной матрицы и, как следствие, их распределение в объеме станет более равномерным, соответственно, увеличится доля объема цементной матрицы, подверженной внутреннему увлажнению.

При постоянной концентрации уменьшение размера фракции пористого заполнителя, аналогично приведет к увеличению количества пористых гранул, располагаемых в единице объема цементной матрицы. Значение глубины миграции влаги определяется при моделировании процесса фильтрации влаги в пористой среде цементного камня (рисунок 8).

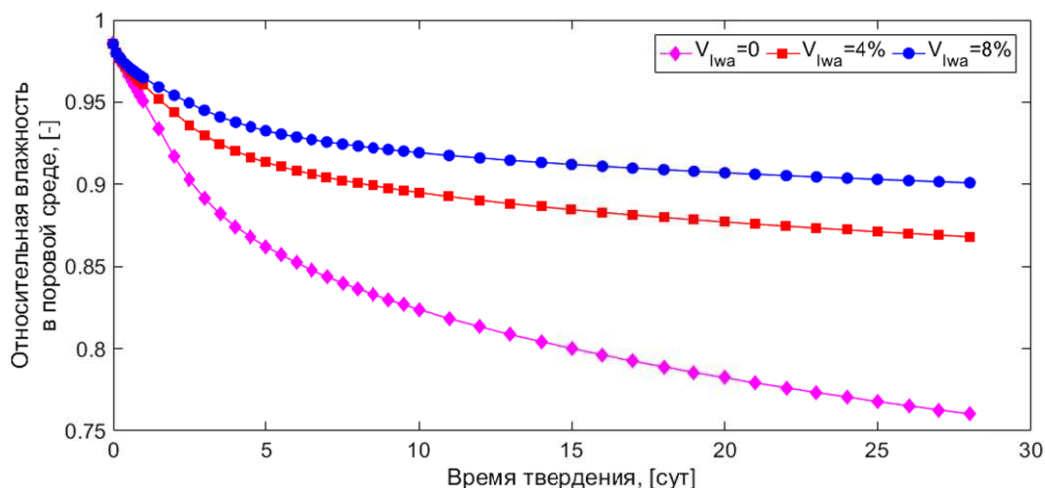
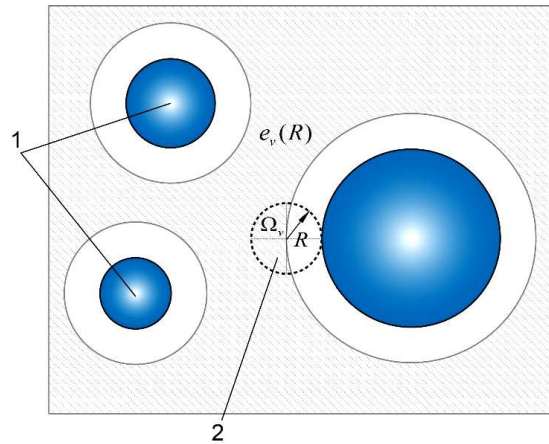


Рисунок 8. – Изменение относительной влажности в поровой среде цементного камня (определено по исходным данным [20])

В ряде исследований проведена экспериментальная оценка глубины миграции влаги. Так, например, по данным [18], дополнительная вода способна мигрировать на расстояние до 4 мм в поровую среду цементного камня в первые несколько суток твердения при водоцементном отношении, равном 0,3. По данным [19], дополнительная вода способна мигрировать на расстояние до 2 мм в первые трое суток твердения при водоцементном отношении, равном 0,3.

**Моделирование распределения гранул пористого заполнителя в структуре цементной матрицы.** В качестве модели произвольного распределения пористых гранул в структуре цементной матрицы, можно использовать модель, предложенную в работе [21], которая основана на функциях распределения «ближайшего соседа» – функции распределения пустот и частиц, в полидисперсной системе сферических частиц. Функция распределения пустот, которую авторы модели еще называют «вероятность «исключения» пустоты  $e_v(R)$ », показывает вероятность, что некоторая область  $\Omega_v$ , в виде сферической N-размерной полости радиусом  $R$  с центром в произвольной точке является пустотой (рисунок 9). Соответственно, функция распределения частиц – вероятность «исключения» частиц  $e_p(R)$  показывает вероятность, что некоторая область  $\Omega_p$  в виде сферы радиусом  $R$  с центром в произвольной точке охватывает сферическую частицу радиусом  $r$ .

Здесь стоит отметить, что в своих работах авторы модели используют термины «пустот» и «частиц», под которыми необходимо понимать определение матрицы и сферических включений соответственно.



1 – сферические частицы; 2 – сферическая N-размерная полость

Рисунок 9. – Графическая интерпретация к определению функции распределения пустот

Предложенные функции учитывают возможное перекрытие оболочек сферических частиц, независимо от количества частиц в единице объема.

Функция вероятности «исключения» пустоты имеет следующий вид:

$$e_v(R) = (1 - V_{sph}) \cdot \exp \left[ -\pi \cdot n_{sph} \cdot (c_{lt} \cdot R + d_{lt} \cdot R^2 + g_{lt} \cdot R^3) \right], \quad (37)$$

где  $R$  – расстояние от произвольной точки до поверхности частицы;  $V_{sph}$  – относительный объем сферических частиц в полидисперсной системе;  $n_{sph}$  – количество сферических частиц в единице объема полидисперсной системы;  $c_{lt}$ ,  $d_{lt}$ ,  $g_{lt}$  – функции распределения сферических частиц.

Фактически вероятность «исключения» пустоты показывает долю объема пустоты, которая располагается вне оболочек, вокруг каждой частицы толщиной, равной расстоянию  $R$  от поверхности частиц.

Функции распределения сферических частиц в соответствии с [21] определяются следующим образом:

$$c_{lt} = \frac{4 \cdot M[r^2]}{1 - V_{sph}}; \quad (38)$$

$$d_{lt} = \frac{4 \cdot M[r]}{1 - V_{sph}} + \frac{12 \cdot M[r^2] \cdot \xi_2}{(1 - V_{sph})^2}; \quad (39)$$

$$g_{lt} = \frac{4}{3 \cdot (1 - V_{sph})} + \frac{8 \cdot M[r] \cdot \xi_2}{(1 - V_{sph})^2} + \frac{16 \cdot M[r^2] \cdot \xi_2^2}{3 \cdot (1 - V_{sph})^3} \cdot A_{lt}; \quad (40)$$

$$\xi_2 = \frac{2 \cdot \pi \cdot n_{sph} \cdot M[r^2]}{3}, \quad (41)$$

где  $M[r^k]$  – математическое ожидание величины радиуса сферических частиц;  $A_{lt}$  – коэффициент, зависящий от применяемой функции аппроксимации, принимается равным нулю.

Математическим ожиданием величины радиуса сферических частиц исходя из положений теории вероятности является интеграл следующего вида:

$$M[r^k] = \int_0^{\infty} r^k \cdot f(r) \cdot dr, \quad (42)$$

где  $f(r)$  – функция плотности вероятности распределения сферических частиц.

Общее количество сферических частиц в единице объема определяется как сумма количества сферических частиц каждого отдельного размера:

$$n_{sph} = \sum_i n_{sph,i}, \quad (43)$$

где  $n_{sph,i}$  – количество сферических частиц  $i$ -го размера в единице объема полидисперсной системы.

Данную модель можно применить к рассматриваемой системе, где в качестве сферических частиц выступают гранулы пористого заполнителя, а в качестве пустоты – цементная матрица (рисунок 10).

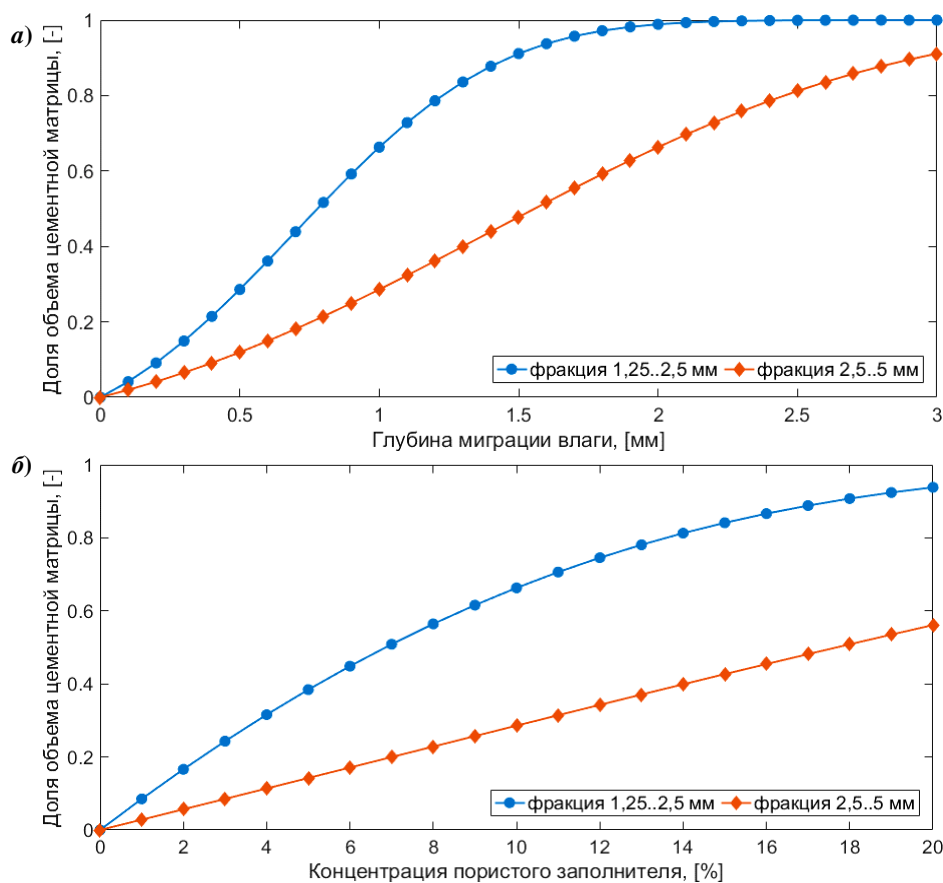


Рисунок 10. – Изменение доли объема цементной матрицы, подверженной внутреннему увлажнению при объемной концентрации пористого заполнителя 10% (а) и глубине миграции влаги 1 мм (б)

Если принять параметр  $R$  равным значению глубины миграции дополнительной воды  $l_{mig}$ , исходя из функции вероятности «исключения» пустоты, можно определить долю объема цементной матрицы, подверженной внутреннему увлажнению, в пределах данного значения глубины миграции:

$$f_{ic} = \frac{1 - c_{lwa} - e_v(l_{mig})}{1 - c_{lwa}} = 1 - \exp\left[-\pi \cdot n_{lwa} \cdot (c_{li} \cdot l_{mig} + d_{li} \cdot l_{mig}^2 + g_{li} \cdot l_{mig}^3)\right], \quad (44)$$

где  $c_{lwa}$  – объемная концентрация пористого заполнителя в цементной композитной системе;  $n_{lwa}$  – количество гранул пористого заполнителя в цементной композитной системе.

Использование данной модели основано на следующих допущениях: гранулы легкого заполнителя имеют правильную сферическую форму; дополнительная вода равномерно распределена в объеме цементной матрицы вокруг гранулы пористого заполнителя; объем увлажненного цементного камня вокруг гранулы легкого заполнителя имеет моноразмерную сферическую оболочку толщиной, соответствующей глубине миграции влаги  $l_{mig}$ .

**Моделирование параметров давления, действующего в поровой среде цементного камня.** Учитывая, что в процессе гидратации поровая среда цементного камня частично заполнена как водой, так и газообразной фазой, давление в поровой среде может быть определено как сумма давления в поровой жидкости и давления в газообразной фазе, с учетом объемных долей порового пространства, соответственно заполненных жидкостью и газом. Предполагая, что поры, заполненные жидкостью и газом, деформируются равномерно, зависимость для определения значения давления, действующего в поровой среде цементной матрицы может быть выражена в следующем виде [14; 22]:

$$p_{pr} = (1 - S_{w,p}) \cdot p_g + S_{w,p} \cdot p_w, \quad (45)$$

где  $p_{pr}$  – давление, действующее в поровой среде цементной матрицы;  $p_g$  – давление газообразной фазы, заполняющей поровое пространство;  $p_w$  – давление жидкой фазы, заполняющей поровое пространство.

Учитывая, что в поровой среде цементного камня значением газообразной фазы  $p_g$  можно пренебречь, получим следующее выражение для определения давления в поровой среде:

$$p_{pr} = S_{w,p} \cdot p_w = S_{w,p} \cdot (p_g - p_c) = -S_{w,p} \cdot p_c, \quad (46)$$

где  $p_c$  – капиллярное давление, возникающее в поровой среде.

Капиллярное давление может быть определено на основании закона Лапласа:

$$p_c = \frac{2 \cdot \gamma_{12} \cdot \cos \vartheta}{r_m}, \quad (47)$$

где  $\vartheta$  – краевой угол смачивания (краевой угол смачивания между твердой и жидкой фазой цементной матрицы обычно принимается равным нулю).

Поскольку в поровой среде также действует давление, возникающее при изменении поверхностной энергии, полное поровое давление (рисунок 11) можно определить из принципа суперпозиции [23]:

$$p_{eqv} = p_{pr} + p_{se} = -S_{w,p} \cdot p_c + p_{se}, \quad (48)$$

где  $p_{eqv}$  – полное давление, действующее в поровой среде цементной матрицы;  $p_{se}$  – давление, возникающее при изменении поверхностной энергии.

По данным [23], давление, возникающее при изменении поверхностной энергии, зависит от капиллярного давления, действующего в поровой среде цементного камня:

$$p_{se} = \int_{S_{w,p}}^1 p_c(S) \cdot dS. \quad (49)$$

Давление  $p_{eqv}$  может быть интерпретировано как термодинамическое поровое давление, являющееся следствием процессов химических и физических взаимодействий, существующих между жидкой и твердой фазами в поровой среде цементной матрицы на границе раздела фаз [23].

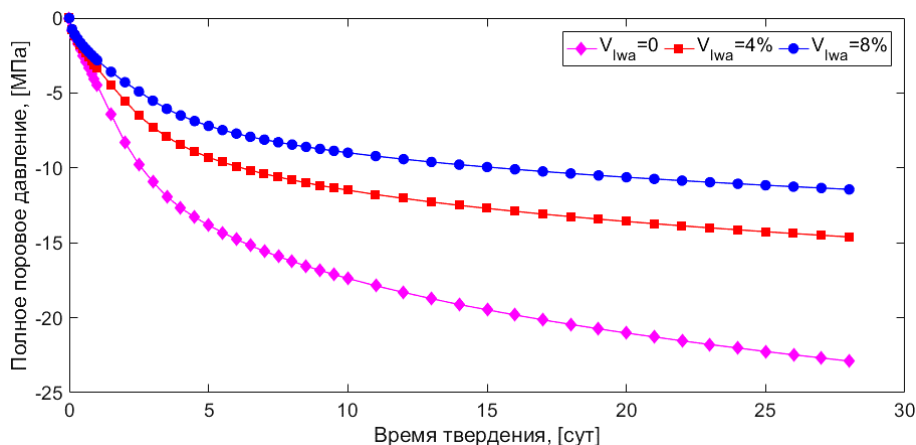


Рисунок 11. – Изменение полного порового давления в цементном камне (определено по исходным данным [20])

**Заключение.** Рассмотрены основные положения по моделированию параметров состояния поровой среды цементного камня в процессе гидратации, учитывая применение метода «внутреннего увлажнения» структуры цементного камня, с использованием предварительно насыщенного пористого заполнителя. Представленные положения предлагаемой модели позволяют прогнозировать следующие основные параметры поровой среды цементного камня: *распределение пор* цементного камня; *водный баланс* в твердеющей цементной системе; термодинамическое состояние поровой среды; *процесс миграции* дополнительной воды в поровую среду; *давление*, действующее в поровой среде. Указанные параметры в дальнейшем могут быть использованы при разработке модели для прогнозирования деформативных характеристик композитных систем, содержащих предварительно насыщенный пористый заполнитель, в рамках концепции «внутреннего увлажнения».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Jensen, O.M. Autogenous deformation and RH-change in perspective / O.M. Jensen, P.F. Hansen // Cement and Concrete Research. – 2001. – Vol. 31, iss. 12. – P. 1859–1860.

2. Lura P. Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms / P. Lura, O.M. Jensen, K. Van Breugel // *Cement and Concrete Research*. – 2003. – Vol. 33, iss. 2. – P. 223–232.
3. Maekawa, K. Multi-scale modeling of concrete performance: integrated material and structural mechanics / K. Maekawa, T. Ishida, T. Kishi // *Journal of Advanced Concrete Technology*. – 2003. – Vol. 1, iss. 2. – P. 91–126.
4. Maekawa, K. Multi-Scale Modeling of Structural Concrete / K. Maekawa, T. Ishida, T. Kishi. – New York ; London : CRC Press, 2008. – 658 P.
5. Powers, T.C. Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste / T.C. Powers, T.L. Brownyard // *Journal Proceedings*. – 1946. – Vol. 43, iss. 9. – P. 249–336.
6. Parrot, L.J. Prediction of cement hydration / L.J. Parrot, D.C. Killoh // *British ceramic proceedings*. – 1984. – Vol. 35. – P. 41–53.
7. Influence of limestone on the hydration of Portland cements / B. Lothenbach [et al.] // *Cement and Concrete Research*. – 2008. – Vol. 38, iss. 6. – P. 848–860.
8. Ukrainczyk, N. Kinetic modeling of calcium aluminate cement hydration / N. Ukrainczyk // *Chemical Engineering Science*. – 2010. – Vol. 65, iss. 20. – P. 5605–5614.
9. Bogue, R.H. Calculation of the Compounds in Portland Cement / R.H. Bogue // *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*. – 1929. – Vol. 1, iss. 4. – P. 192–197.
10. Jennings, H.M. Colloid model of C-S-H and implications to the problem of creep and shrinkage / H.M. Jennings // *Materials and Structures*. – 2004. – Vol. 37, iss. 1. – P. 59–70.
11. Hillerborg, A. A modified absorption theory / A. Hillerborg // *Cement and Concrete Research*. – 1985. – Vol. 15, iss. 5. – P. 809–816.
12. Hagymassy, J. Pore structure analysis by water vapor adsorption / J. Hagymassy, J.R. Brunauer, R.S. Mikhail // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1969. – Vol. 29, iss. 3. – P. 485–491.
13. Tazawa, E. Prediction Model for Autogenous shrinkage of concrete with different type of cement / E. Tazawa, S. Miyazawa // *Self-Desiccation and Its Importance in Concrete Technology: Proceedings 4th International Seminar, Gaithersburg, 20 June 2005 / National Institute of Standards and Technology; ed.: B. Persson, D. Bentz, L. Nilsson. – Gaithersburg, 2005. – P. 125–139.*
14. Grasley, Z.C. Desiccation shrinkage of cementitious materials as an aging, poroviscoelastic response / Z.C. Grasley, C.K. Leung // *Cement and Concrete Research*. – 2011. – Vol. 41, iss. 1. – P. 77–89.
15. CEMHYD3D: A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Modelling Package: Internal Report (NISTIR) / National Institute of Standards and Technology; D. Bentz. – Gaithersburg, 2005. – 226 P.
16. Revised Release on Surface Tension of Ordinary Water Substance / The International Association for the Properties of Water and Steam; Pr. T. Petrova. – Moscow, 2014. – P. 1–6.
17. Филимонова, Н.В. Моделирование структуры и собственных деформаций расширяющихся сульфатоалюминатных цементных систем : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Н.В. Филимонова. – Брест, 2006. – 223 с.
18. Measurement of water transport from saturated pumice aggregates to hardening cement paste / P. Lura [et al.] // *Materials and Structures*. – 2006. – Vol. 39, iss. 9. – P. 861–868.
19. Henkensiefken, R. Saturated Lightweight Aggregate for Internal Curing in Low w/c Mixtures: Monitoring Water Movement Using X-ray Absorption / R. Henkensiefken, T. Nantung, J. Weiss // *Strain*. – 2011. – Vol. 41, iss. S1. – P. 432–441.
20. Lura, P. Autogenous Deformation and Internal Curing of Concrete / P. Lura. – Delft : Delft University Press, 2003. – 180 P.
21. Lu, B. Nearest-surface distribution-functions for polydispersed particle-systems / B. Lu, S. Torquato // *Physical Review A*. – 1992. – Vol. 45, iss. 8. – P. 5530–5544.
22. Coussy, O. Poromechanics / O. Coussy. – Chichester: John Wiley & Sons, 2004. – 312 P.
23. Coussy, O. The equivalent pore pressure and the swelling and shrinkage of cement-based materials / O. Coussy, P. Dangla, T. Lassabatère, V. Baroghel-Bouny // *Materials and Structures*. – 2004. – Vol. 37, iss. 1. – P. 15–20.

Поступила 09.06.2017

## MODELING OF THE PARAMETERS OF THE PORAL STATE OF THE CEMENT STONE WITHIN THE CONCEPT OF “INTERNAL MOISTURE”

V. KRAVCHENKO

*The main provisions for modeling the basic parameters of the poral state of the cement stone during the hardening process are considered, taking into account the application of the “internal moisture” method of the cement stone structure, using a pre-saturated porous aggregate. The results of modeling on the indicated problems are shown, such as the change in the radius of the capillary pores with the meniscus, the relative humidity in the pore medium, and the pore pressure during the curing process.*

**Keywords:** cement stone, self-drying, internal moistening, porous aggregate, relative humidity, pore pressure.