

УДК 691.542

DOI 10.52928/2070-1683-2024-39-4-13-17

## КРИТЕРИИ ПОРОГА ПЕРКОЛЯЦИИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В ДИСКРЕТНЫХ МОДЕЛЯХ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

*канд. техн. наук В.В. КРАВЧЕНКО*  
(Брестский государственный технический университет)  
*vvkravchenko@g.bstu.by*

*В настоящее время для оценки термодинамических и механических характеристик цементных композитов широко используют дискретные модели развития микроструктуры цементного камня в процессе гидратации в виде совокупности элементарных кубических ячеек, называемых вокселями. Одним из важных состояний цементной системы в процессе гидратации является перколяция твердой фазы, при которой образуется ее начальная жесткость. Такое состояние в теории перколяции называют порог перколяции. Порог перколяции играет важную роль в прогнозировании термодинамических и механических характеристик цементных композитов.*

*Классический способ определения порога перколяции в дискретных моделях микроструктуры цементного камня основан на использовании алгоритма прожига. Однако такой подход приводит к высокой вариативности показателя порога перколяции твердой фазы в цементных системах, что обуславливает существенные искажения прогнозируемых значений характеристик цементных композитов.*

*В данной статье рассмотрены уточненные критерии порога перколяции твердой фазы в дискретных моделях цементного камня, позволяющие снизить степень разброса показателя порога перколяции.*

**Ключевые слова:** цементный камень, порог перколяции, дискретная модель, воксел, алгоритм прожига.

**Введение.** Цементный камень характеризуется чрезвычайно сложной и неоднородной пористой структурой, формирующейся в процессе гидратации. Основой его структуры является твердая фаза, состоящая из зерен цемента, на поверхности которых образуются продукты гидратации, распределенных в объеме цементного камня случайным образом. Пространство между частицами твердой фазы принято рассматривать как поровое пространство цементного камня.

Важным состоянием гидратирующей цементной системы является момент времени, когда разрозненные частицы твердой фазы, первоначально связанные между собой силами Ван-дер-Ваальса, объединяются в единый кластер, формируя начальную жесткость системы. В теории перколяции такое состояние характеризуют порогом перколяции. Порог перколяции выражают значением (часто называемым критическим) некоторого параметра, например, концентрации определенной фазы в структуре, при которой эта структура становится либо непрерывной, либо, наоборот, дискретной [1; 2]. Теория перколяции описывает случайные структуры, поэтому этот параметр характеризует вероятность, с которой структура заполнена определенной фазой.

В строительной практике широко используют другой термин, соответствующий этому состоянию, – сроки схватывания, т.е. некоторый момент времени, когда цементное тесто теряет подвижность, и образуется твердое тело в виде цементного камня, обладающего некоторой начальной прочностью и жесткостью.

Согласно теории перколяции, термодинамические и механические характеристики цементных композитов могут быть определены в следующем виде [2]:

$$E \propto \begin{cases} 0, p < p_c \\ (p - p_c)^\gamma, p \geq p_c \end{cases} \quad (1)$$

где  $E$  – характеристика цементного композита (например, модуль упругости, прочность и др.);

$p$  – вероятность заполнения структуры цементного камня перколированной твердой фазой в произвольный момент времени;

$p_c$  – вероятность заполнения структуры цементного камня твердой фазой в момент ее перколяции (порог перколяции);

$\gamma$  – экспонента.

При моделировании свойств цементных композитов также используют модифицированную зависимость:

$$E \propto \begin{cases} 0, \alpha < \alpha_c \\ (\alpha - \alpha_c)^\gamma, \alpha \geq \alpha_c \end{cases} \quad (2)$$

где  $\alpha$  – степень гидратации цементной системы в произвольный момент времени;

$\alpha_c$  – степень гидратации цементной системы, соответствующая порогу перколяции твердой фазы.

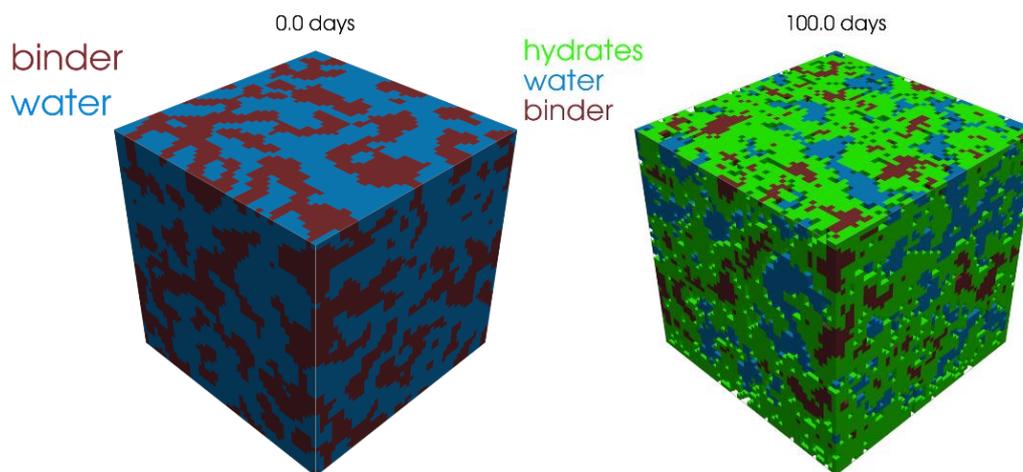
В настоящее время для оценки термодинамических и механических характеристик цементных композитов широко используют структурно-механические модели, основанные на вычислительных моделях развития микроструктуры цементного камня в процессе гидратации.

Существует два основных подхода к моделированию развития микроструктуры цементного камня – векторный [3] и дискретный [4], каждый из которых обладает преимуществами и недостатками. Наиболее предпочтительным является дискретный подход, основанный на представлении репрезентативного объема цементного камня

в виде совокупности элементарных кубических ячеек с определенной длиной ребра (обычно равной 1 мкм), называемых вокселями. В произвольный момент времени каждый воксель ассоциируют с определенной фазой цементного камня (например, воды, цемента или цементного геля). В начальный момент времени репрезентативный объем цементного камня состоит только из вокселей воды и цемента, распределенных в нем случайным образом.

Количество и пространственное расположение вокселей, ассоциированных с каждой фазой, постоянно изменяется в процессе гидратации (например, количество вокселей воды и цемента уменьшается, а продуктов гидратации соответственно увеличивается). Условия, по которым происходит изменения состояния вокселей, зависят от конкретной модели.

Одной из самых известных дискретных моделей цементного камня является SEMHYD3D [4], в которой процесс гидратации основан на теории клеточных автоматов. Существуют и более простые в вычислительном плане модели, например, [5], где процесс гидратации основан на феноменологических моделях прогнозирования степени гидратации и стехиометрии реакций гидратации (рисунок 1).



binder – цемент, water – вода, hydrates – цементный гель, полые воксели – газообразная фаза

Рисунок 1. – Эволюция микроструктуры цементного камня при В/Ц=0,5, твердеющего в изолированных условиях по дискретной модели [5] (слева – в начальный момент времени, справа – через 100 дней)

Основным преимуществом дискретного подхода является представление микроструктуры цементного камня в форме, близкой к ее реальной структуре, т.е. в виде совокупности случайно распределенных фаз произвольной геометрической формы, в отличие от векторного подхода, ограниченного сферической формой фаз. Основным недостатком дискретных моделей – высокая вычислительная сложность, связанная с обработкой большого количества вокселей, случайно распределенных в репрезентативном объеме.

Еще одним недостатком таких моделей является высокая вариативность показателя порога перколяции твердой фазы, обусловленная как особенностью структуры, в которой фазы распределены случайным образом, так и критериями его определения, что в итоге приводит к существенным искажениям прогнозируемых значений характеристик цементных композитов.

Практически все существующие дискретные модели цементного камня определяют порог перколяции, используя лишь один критерий, основанный на алгоритме прожига, что вносит достаточно весомый вклад в его высокую вариативность.

В данной статье рассмотрены уточненные критерии порога перколяции твердой фазы в дискретных моделях микроструктуры цементного камня, позволяющие снизить степень разброса показателя порога перколяции.

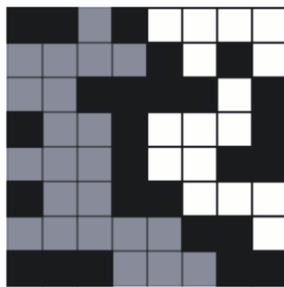
**Алгоритм прожига.** Данный алгоритм [6] (англ. *burning algorithm*) является основным для определения порога перколяции в двухфазных дискретных системах со случайной структурой<sup>1</sup> (схема алгоритма представлена на рисунке 2) и активно применяется при моделировании микроструктуры цементного камня [7–9].

Начиная с одной произвольной стороны изображения, «прожигают» (идентифицируют) все пиксели требуемой фазы, граничащие с ней. Затем в направлении противоположной стороны постепенно «прожигают» каждый пиксель данной фазы, который соприкасается (имеет общую грань) с одним из ранее «сгоревших» пикселей. Этот процесс продолжают до тех пор, пока не останется пикселей, которых можно «прожечь».

Если существует хотя бы один такой «огонь», который горит от одной стороны изображения до противоположной стороны (т.е. существует цепочка «сгоревших» пикселей, непрерывно следующих друг за другом от исходной до противоположной стороны), тогда говорят, что «сгоревшие» пиксели образуют связанный кластер фазы или о перколяции фазы.

<sup>1</sup> Алгоритм изначально разработан для анализа двумерных цифровых изображений, со случайно структурой.

Поскольку рассматриваемая система обладает случайной структурой, образуемый связанный кластер не имеет постоянной (фиксированной) формы и, соответственно, объем этого кластера каждый раз будет различным.



**Рисунок 2. – Схема алгоритма прожига для двухмерной дискретной системы (пиксели серого цвета – «сгоревшие» пиксели, образующие перколяционный кластер; белого цвета – «несгоревшие» пиксели)**

Однако следует учесть, что теория перколяции оперирует абстрактной случайной дискретной системой, в то время как микроструктурные модели описывают реальную гидратирующую цементную систему, что обуславливает два следующих закономерных вопроса.

1. Является достаточным образование всего одного кластера, связывающего две противоположные стороны, чтобы охарактеризовать цементную систему как обладающую некоторой начальной жесткостью, учитывая, что объем этого кластера может варьироваться в широких пределах. Например, возможно образование цепочки вокселей, связывающей две противоположные стороны строго по прямой, что согласно теории перколяции тоже является связанным кластером минимального объема. Может ли такой кластер описывать состояние начальной жесткости цементной системы является открытым вопросом.

2. Каково должно быть соотношение вокселей цемента и цементного геля в связанном кластере твердой фазы в момент перколяции, учитывая, что начальная жесткость цементного камня зависит от объема образуемого цементного геля. Особенно это актуально для цементных систем с низким водоцементным отношением, поскольку в таких системах начальный относительный объем цемента больше, чем воды, и как следствие в дискретной модели такой системы в начальный момент времени количество вокселей цемента больше, чем вокселей воды. Это означает, что не исключена ситуация, при которой возможно образование формально связанного кластера, состоящего только из вокселей цемента (или преобладающего их количества), что приведет к неадекватной оценке порога перколяции, поскольку, очевидно, такой кластер нельзя рассматривать как связанный применительно к цементной системе.

Можно предположить, что состояние перколяции, определяемое алгоритмом прожига, более подходит для описания начала схватывания цементного теста, соответствующего моменту времени, при котором образуются первоначальные контакты между частицами твердой фазы, но сама цементная система еще не обладает начальной жесткостью.

**Критерии порога перколяции в дискретных моделях цементных систем.** Учитывая возможное расхождение в оценках порога перколяции классическим алгоритмом прожига, более предпочтительно использовать критерий в виде вероятности наступления перколяции ( $P$ ):

$$P = \frac{n}{N}, \quad (3)$$

где  $n$  – количество элементарных (единичных) состояний цементной системы, в которых наблюдается перколяция;  $N$  – общее количество анализируемых элементарных состояний цементной системы.

В качестве элементарного анализируемого состояния цементной системы следует рассматривать произвольное поперечное сечение репрезентативного объема цементного камня.

Общее количество анализируемых состояний состоит из равного количества поперечных сечений, получаемых в каждом из измерений репрезентативного объема случайным образом. Количество таких сечений в каждом из измерений ( $N_{x,y,z}$ ) изменяется в следующем диапазоне:  $1 \leq N_{x,y,z} \leq n_{vox}$ , где  $n_{vox}$  – количество вокселей, располагаемых по длине ребра репрезентативного объема. Тогда общее их количество ( $N$ ) принимают в диапазоне:  $3 \leq N \leq 3 \cdot n_{vox}$ .

Локальную перколяцию в каждом из поперечных сечений определяют алгоритмом прожига. В случае, если в анализируемом сечении существует хотя бы один связанный кластер, к нему следует применить критерий связности. Данный критерий направлен на оценку соотношения вокселей цемента и цементного геля в перколяционном кластере посредством удаления из него вокселей цементного геля. Если после удаления фазы цементного геля кластер все еще является связанным, это означает формальную перколяцию, не обеспечивающую жесткость цементной системы, следовательно, такой кластер не учитывают при вычислении вероятности наступления перколяции.

Предлагаемый подход можно рассматривать как интегральную оценку формирования связанных кластеров в репрезентативном объеме, которая по сути является некоторой усредненной характеристикой.

Предлагаемым критерием для порога перколяции является условие:

$$P \geq P_{cr}, \quad (4)$$

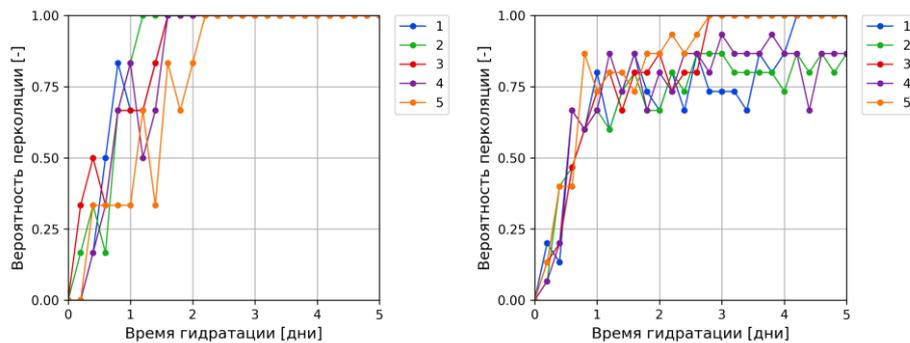
где  $P_{cr}$  – критическое значение вероятности наступления перколяции.

Критическое значение вероятности наступления перколяции зависит от количества рассматриваемых элементарных состояний цементной системы, при минимальном их количестве  $N_{min} = 3$  критическое значение принимают близкое к 1, по мере их увеличения до  $N_{max} = 3 \cdot n_{vox}$  критическое значение может быть уменьшено до 0,5.

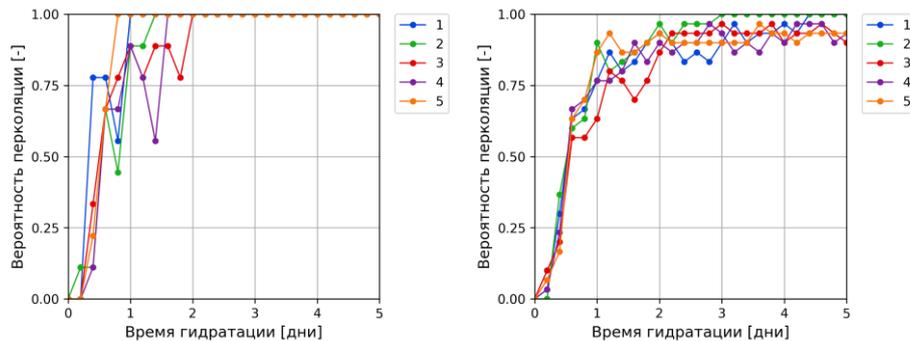
**Результаты моделирования.** Выполнено моделирование вероятности перколяции твердой фазы цементного камня на основе представленных критериев перколяции с применением дискретной модели [5].

Для моделирования использованы следующие исходные данные:

- 1) состав цементного камня: портландцемент – 370 кг/м<sup>3</sup>, вода – 185 кг/м<sup>3</sup>;
  - 2) плотность портландцемента – 3150 кг/м<sup>3</sup>, плотность воды – 1000 кг/м<sup>3</sup>;
  - 3) репрезентативный объем цементного камня в первом случае – 1000 вокселей, во втором – 8000 вокселей, что соответствует 10 и 20 вокселям, располагаемым по длине ребра репрезентативного объема;
  - 4) количество симуляций для каждого состояния репрезентативного объема цементного камня – 5.
- Результаты моделирования представлены на рисунках 3 и 4.



**Рисунок 3. – Моделирование вероятности перколяции твердой фазы в процессе гидратации для репрезентативного объема цементного камня из 1000 вокселей (слева – для 6 элементарных состояний; справа – для 15 элементарных состояний)**



**Рисунок 4. – Моделирование вероятности перколяции твердой фазы в процессе гидратации для репрезентативного объема цементного камня из 8000 вокселей (слева – для 9 элементарных состояний; справа – для 30 элементарных состояний)**

**Заключение.** На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

1. Применение классического алгоритма прожига для определения порога перколяции твердой фазы в дискретных моделях цементного камня не позволяет достоверно оценивать момент времени, при котором цементная система обладает начальной жесткостью, приводя к искажению прогнозируемых термодинамических и механических характеристик цементных композитов.
2. Учитывая возможное расхождение в оценках порога перколяции классическим алгоритмом прожига, более предпочтительно использовать критерий вероятности наступления перколяции на основе определения перколяции в элементарных состояниях цементной системы, получаемых из репрезентативного объема. Это позволяет получить усредненную оценку порога перколяции в цементном камне.
3. Варьирование критического значения вероятности наступления порога перколяции позволяет гибко настраивать (калибровать) модель под конкретные условия процесса гидратации, обеспечивая более достоверную оценку наступления порога перколяции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Garboczi E.J., Bentz D.P. Computer Simulation and Percolation Theory Applied to Concrete // *Annual Reviews of Computational Physics*. – 1999. – Vol. VII. – P. 85–123. DOI: 10.1142/9789812813329\_0004.
2. Stauffer D., Aharony A. *Introduction to Percolation Theory*. – 2nd ed. – London: Taylor & Francis, 1992. – 192 p.
3. Van Breugel K. *Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials*. – Second edition. – Delft: Delft University Press, 1996. – 295 p.
4. Bentz D.P. CEMHYD3D: A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Modeling Package. Version 3.0: NIST Interagency/Internal Report (NISTIR). – Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2005. – 277 p.
5. Kravchenko V.V. Modelling of the voxel-based microstructure of the cement paste // *Вестн. БрГТУ*. – 2024. – № 1. – С. 14–18. DOI: 10.36773/1818-1112-2024-133-1-14-18.
6. Herrmann H.J., Hong D.C., Stanley H.E. Backbone and elastic backbone of percolation clusters obtained by the new method of 'burning' // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. – 1984. – Vol. 17, iss. 5. DOI: 10.1088/0305-4470/17/5/008.
7. Bentz D.P., Garboczi E.J. Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model // *Cement and Concrete Research*. – 1991. – Vol. 21, iss. 2-3. – P. 325–344. DOI: 10.1016/0008-8846(91)90014-9.
8. Torrenti J.M., Benboudjema F. Mechanical threshold of cementitious materials at early age // *Materials and Structures*. – 2005. – Vol. 38. – P. 299–304. DOI: 10.1007/BF02479294.
9. Prediction of elastic properties of cement pastes at early ages / L. Stefan, F. Benboudjema, J.M. Torrenti et al. // *Computational Materials Science*. – 2010. – Vol. 47, iss. 3. – P. 775–784. DOI: 10.1016/j.commatsci.2009.11.003.

## REFERENCES

1. Garboczi, E.J. & Bentz, D.P. (1999). Computer Simulation and Percolation Theory Applied to Concrete. *Annual Reviews of Computational Physics*, (VII), 85–123. DOI: 10.1142/9789812813329\_0004.
2. Stauffer, D. & Aharony, A. (1992). *Introduction to Percolation Theory*. London: Taylor & Francis.
3. Van Breugel, K. (1996). *Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials*. Delft: Delft University Press.
4. Bentz, D.P. (2005). *CEMHYD3D: A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Modeling Package. Version 3.0: NIST Interagency/Internal Report (NISTIR)*. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology.
5. Kravchenko, V.V. (2024). Modelling of the voxel-based microstructure of the cement paste. *Vestnik of Brest State Technical University*, (1), 14–18. (In Engl., abstr. in Russ.). DOI: 10.36773/1818-1112-2024-133-1-14-18.
6. Herrmann, H.J., Hong, D.C. & Stanley, H.E. (1984). Backbone and elastic backbone of percolation clusters obtained by the new method of 'burning'. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 17(5). DOI: 10.1088/0305-4470/17/5/008.
7. Bentz, D.P. & Garboczi, E.J. (1991). Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model. *Cement and Concrete Research*, 21(2-3), 325–344. DOI: 10.1016/0008-8846(91)90014-9.
8. Torrenti, J.M. & Benboudjema, F. (2005). Mechanical threshold of cementitious materials at early age. *Materials and Structures*, (38), 299–304. DOI: 10.1007/BF02479294.
9. Stefan, L., Benboudjema, F., Torrenti J.M. & Bissonnette B. (2010). Prediction of elastic properties of cement pastes at early ages. *Computational Materials Science*, 47(3), 775–784. DOI: 10.1016/j.commatsci.2009.11.003.

Поступила 18.11.2024

## CRITERIA FOR PERCOLATION THRESHOLD IN DISCRETE MICROSTRUCTURAL MODELS OF CEMENT PASTE

V. KRAVCHENKO  
(Brest State Technical University)

Currently discrete models of the cement paste microstructure consist of a set of elementary cubic cells called voxels are widely used to evaluate thermodynamic and mechanical characteristics of cement-based composites. One of the important states of the hydrated cement system is percolation of the solid phase at which a transition from a plastic state to a solid state occurs. In percolation theory, this point is called the percolation threshold. The percolation threshold plays an important role in predicting thermodynamic and mechanical characteristics of cement-based composites.

The classical approach for evaluating the percolation threshold in discrete models of cement paste is based on the burning algorithm. However, this approach leads to high variability of the percolation threshold in hydrated cement systems causing significant data distortion in the predicted characteristics of cement-based composites.

This article presents refined criteria for the percolation threshold of the solid phase in discrete models of cement paste, which facilitates to reduce the degree of scatter in percolation threshold values.

**Keywords:** cement paste, percolation threshold, discrete model, voxel, burning algorithm.