

Кроме того, данные модифицированные растворы совместимы с окрасочными акриловыми составами, что позволяет реализовать смелые дизайнерские решения при отделке как жилых, так и общественных зданий.

Экономический эффект от внедрения данных составов при отделке жилого дома в г. Бресте составил более 150 000 тыс. руб. в текущих ценах, что соответствует концепции общедоступного качественного жилья.

УДК 691.32(043.3)

Филимонова Н.В., Тур В.В.

ПРИЛОЖЕНИЯ К РАСЧЕТУ БАЗОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ РАСШИРЯЮЩЕЙСЯ ЦЕМЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

«..Того, что достаточно для Геродота, мало для Герострата».

Энос

«Вероятность самого явления несущественна, важна его структура. Моделирование – это подражание Природе, учитывающее немного ее свойства.

Ключевой вопрос звучит так: существует ли нечто такое, что, не будучи верным (модельным) повторением явления, содержало бы больше информации, чем само это явление? Ну, конечно же, существует. Это – научная теория. Она охватывает целый класс явлений; она говорит о каждом из них и одновременно о всех вместе. Безусловно, теория не учитывает многих переменных данного явления, но они для достижения поставленной цели не существенны».

Станислав Лем, «Сумма технологий», 1967 г.

ВВЕДЕНИЕ

Непеременным атрибутом теоретических исследований в области бетоноведения долгое время является декларирование принципа прогнозирования характеристик материала, основанного на универсальной взаимосвязи «состав – структура – свойства». Вместе с тем понимание ключевой роли такого подхода в бетоноведении очень редко находит отражение в действии, в связи с чем все чаще приходится сталкиваться с попытками исследователей характеризовать свойства материала, минуя детальное рассмотрение структуры и процессов ее формирования. Прогнозирование состояния структуры цементного камня или бетона сводится, как правило, к отождествлению (а чаще всего – к замене в ходе решения) параметров структуры, непосредственно влияющих на исследуемое свойство, с обобщенными технологическими характеристиками. Так, о прочности, деформативности, структуре порового пространства и долговечности материала принято судить по величине водоцементного отношения. К решениям более высокого уровня можно отнести многочисленные эмпирические функции, содержащие такие параметры, как степень гидратации или содержание основных клинкерных минералов. Самой распространенной попыткой учесть роль различных факторов в поведении материала является создание мультипликативных моделей, которые математически, по своей сути, воплощают в себе не логический переход от состава, через анализ структуры – к свойствам, а нагромождение всех возможных вариантов формирования и изменения структуры при всех возможных комбинациях факторов. Несмотря на обилие коэффициентов, слагающих мультипликативную модель и радующих сторонников эмпирического под-

хода широчайшим спектром варьируемых факторов, становится очевидным, что замена ключевых понятий и параметров структуры эмпирическими коэффициентами все же является частным случаем решения задачи, пределами функционирования, ограниченными, например, условиями испытаний в конкретной исследовательской лаборатории. Такие модели могут обладать достаточной расчетной точностью, однако, являются сложно управляемыми, быстро стареющими (коэффициент, полученный статистической обработкой сегодня, уже завтра может быть каким угодно) и не имеющими перспектив иного развития, кроме как при помощи бесконечной статистической корректировки – процедуры трудоемкой, а главное, лишенной самой ценной и результативной особенности истинно научного подхода – творчества.

Следует отметить, что в некоторых случаях такие модели возводят в ранг «виртуальных бетонов», искажая тем самым суть этого, весьма престижного нынче, понятия и, с другой стороны, формируя ошибочное мнение о самих моделях.

Структуру материала следует переводить на язык химии, математики, физики, представление о ней может быть ассоциативным, но реально отражающим ее качества, без замены приближенными, как правило, лишенными качественного смысла численными аналогиями. Только тогда можно будет развивать, обсуждать, осмысленно отслеживать возможные ошибки получаемых решений и обоснованно предвидеть результаты, поскольку истинные причины и следствия явлений, параметры которых имеют одинаковые размерности и численные значения, могут быть совершенно разными, а адекватность решения зависит от правильности его толкования и комплексной оценки предыстории развития структуры.

*Филимонова Наталья Викторовна, инженер, ассистент кафедры технологии бетона и строительных материалов Брестского государственного технического университета.
Беларусь, БГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.*

Возвращаясь к объекту наших исследований, – напрягающему цементу, – отметим, что такая комплексная оценка (а в более привычной формулировке – комплексный подход [22,33]), предполагает совместное рассмотрение и моделирование трех сторон сложного процесса структурообразования цементного камня: химической, геометрической и механической.

Применение комплексного подхода открывает широкие возможности в моделировании формирующейся структуры цементного камня. В прогнозе физико-механических характеристик действительно «виртуального» материала участвуют не упомянутые выше технологические факторы, косвенно характеризующие свойства цементного камня практически не касаясь его структуры, а конкретные структурные параметры: химико-минералогический состав, геометрия твердых частиц и порового пространства, жесткостные характеристики всех составляющих цементного композита. Важно также принимать во внимание то, что модель формирующейся структуры непременно должна быть динамичной, описывающей процессы активного преобразования фаз, их механического взаимодействия (что особенно важно для расширяющихся цементов) и прочие явления, сопутствующие твердению и непрерывно изменяющиеся во времени.

Понятно, что обобщенная таким образом модель является своего рода сложным многофункциональным, и, главное – управляемым (!) механизмом, способным, в меру принятых упрощений, воспроизводить процессы структурообразования. При этом следует помнить, что создание такой модели, – еще не есть конечная цель. Модель необходимо изучать, как изучаем мы свойства реальных материалов, в поиске способов управления процессами структурообразования.

Построение обобщенной модели является сложной многоуровневой процедурой. В настоящей работе мы предлагаем познакомиться со вступительной частью к построению обобщенной модели собственных деформаций напрягающего цемента – расчетом базовых химических, геометрических и механических параметров модели¹.

1. ПАРАМЕТРЫ ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА. МОДЕЛЬ ГИДРАТАЦИОННОГО РАЗВИТИЯ СТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Интенсивность развития собственных деформаций, степень их внутреннего ограничения, наличие и характер распределения внутрискруктурных напряжений, равно как и прочие механические, а также геометрические параметры структурообразования расширяющегося цементного камня, непосредственно зависят от количества, вида и распределения в структуре цементных частиц и продуктов гидратации (геля C-S-H, кристаллов этtringита, воздуха и пр.). Эти параметры устанавливаются на основе моделирования гидратационного развития структуры цементного камня.

Гидратационное развитие многокомпонентных цементных систем может быть представлено в виде диаграммы фазовых переходов, отображающей состояние структуры, ее фазовый состав, степень гидратации минералов цементного клинкера, и прочие аспекты процесса твердения вяжущего в произвольный момент времени.

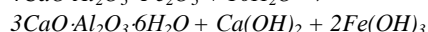
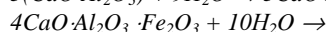
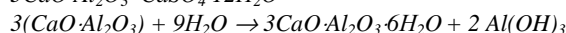
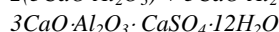
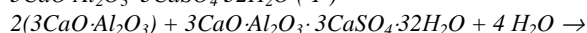
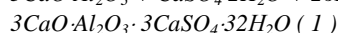
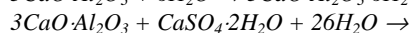
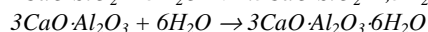
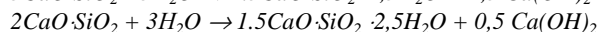
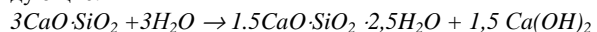
Диаграмма фазовых переходов строится на основании сведений о минералогии цемента, закономерностях химических реакций и кинетике гидратации отдельных минералов.

1.1 Основные положения химического моделирования.

Допущения, принятые при идеализации процесса твердения

Структура рассматриваемой сульфатноалюминатной цементной системы формируется при взаимодействии основных минералов портландцементного и глиноземистого клинкера (C_3S , C_2S , C_3A (CA), C_4AF), гипса и воды.

Гидратационное развитие структуры моделируется на основании химических реакций, наиболее характерных для основных компонентов, входящих в состав цемента. Среди большого количества предлагаемых различными авторами схем и механизмов реакций [2,4-6,11-16], были выбраны следующие:



Процесс превращения веществ в соответствии с приведенными схемами реакций может быть описан рядом параметров, определяющих кинетику, механизм и количественные изменения исходного состава системы. Для нахождения параметров реакций необходимо выполнить следующие действия:

- 1) оговорить условия, определяющие возможность протекания реакций (наличие реагентов, величины равновесных концентраций, температура среды),
- 2) определить моменты начала каждой реакции,
- 3) установить механизм реакции и ее кинетические параметры (скорость, продолжительность),
- 4) оценить объемный эффект реакции: количественные изменения фазового состава.

Рассмотрение сложного комплексного процесса гидратационного развития структуры с позиций исключительно анализа химических реакций является серьезным упрощением, поскольку химические преобразования в твердеющей цементной системе сопровождаются также рядом физико-химических явлений. Так, до полного схватывания цементного теста свойства структуры определяются главным образом коллоидными процессами. Именно благодаря коллоидному строению структура цементного теста на начальном этапе твердения обладает пластичностью, вязкостью, тиксотропными свойствами [20, 23].

С другой стороны, в силу специфики рассматриваемой задачи (главная цель состоит в нахождении собственных деформаций как результата механического взаимодействия компонентов с переменными во времени жесткостями), такое упрощение имеет достаточно веское, на наш взгляд, обоснование.

Для собственных деформаций расширения этап коагуляционного развития структуры может расцениваться как своего рода инкубационный период, характеризующий отсутствием достаточной структурной жесткости, а значит и механического взаимодействия компонентов сульфатноалюминатного комплекса и силикатного каркаса. Непрерывная пластично-вязкая среда силикатного геля способствует полной релаксации напряжений, которые могли бы возникнуть при образовании активного этtringита в условиях жесткого ограничения. Жестко-упругие свойства начинают формироваться в структуре по окончании схватывания и являются следствием, по большей мере, процессов кристаллизации и перекристаллизации коллоидных частиц в более крупные кристаллические образования.

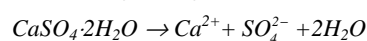
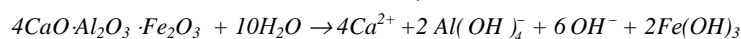
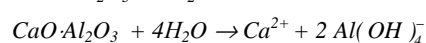
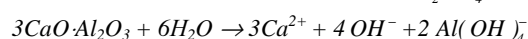
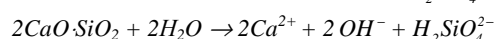
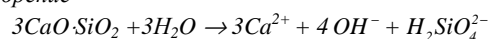
¹ Одно из четырех правил Р. Декарта, «способствующих получению достоверных данных», гласит: делить каждую из рассматриваемых мною трудностей на столько частей, на сколько потребуется, чтобы лучшие их разрешить [31].

В связи с этим, в рамках решаемой задачи, целесообразно ограничиться рассмотрением развития структуры, а точнее, определением ее жесткоструктурных характеристик, исходя из положений кристаллизационной теории, справедливых для анализируемого периода твердения (периода, следующего за полным преобразованием коагуляционной структуры цементного теста в кристаллизационную).

Таким образом, все изменения в составе фаз будем рассматривать как следствие реакций кристаллизации новообразований в жидкой фазе или на поверхности твердых частиц.

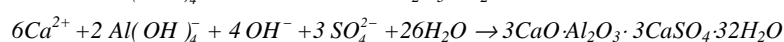
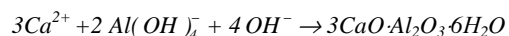
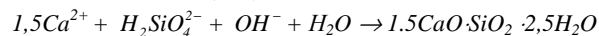
Необходимо отметить, что реакции (1) отражают только начальное и конечное состояние различных компонентов системы. Вместе с тем известно, что гидратация является комплексным процессом, сложенным из явлений растворения, кристаллизации, перекристаллизации. Образованию конечных продуктов реакций (стабильных гидратных соединений) предшествует формирование множества промежуточных продуктов. Кроме того, в силу химического родства минералов, относящихся либо к группе силикатов, либо к сульфоалюминатной композиции, продукты растворения нескольких минералов могут быть задействованы в реакциях кристаллизации одного вещества. Это находит отражение в развитии внешних, в том числе физико-механических, характеристик структуры, поэтому при моделировании гидратационного развития целесообразно учитывать многообразие возможных комбинации реакций. Если приведенные общие реакции разложить на процессы растворения и кристаллизации, получим следующий набор реакций:

Растворение

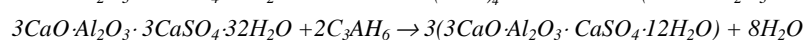
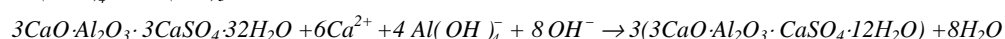
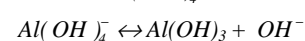


(2)

Кристаллизация



(3)



Совместное рассмотрение этих реакций позволит установить общий вклад минералов в кинетику насыщения раствора ионами, определить возможность кристаллизации тех или иных новообразований в зависимости от ионной концентрации жидкой фазы, оценить устойчивость (стабильность) существования некоторых веществ при заданном количественном соотношении минералов.

Вклад каждого минерала в общую картину гидратационного развития полиминеральной системы, возможные варианты химического взаимодействия ее компонентов схематично представлены на рис. 1.

Схема иллюстрирует основные этапы реакций, протекающих по кристаллизационному механизму: растворение минералов на ионы и кристаллизацию новообразований из имеющегося набора ионов. Цифрами у стрелок обозначены стехиометрические коэффициенты, соответствующие реакциям растворения и кристаллизации.

В соответствии со стехиометрией реакций качественные переходы в системе могут быть преобразованы в необходимые нам количественные характеристики, а именно – в объемные эффекты реакций.

Однако прежде, чем анализировать объемные эффекты, для получения целостной картины гидратационного развития структуры, необходимо установить возможность протекания реакций, моменты начала (окончания) фазовых переходов, а также определиться с кинетикой химических превращений.

При этом объемное содержание компонентов в системе следует рассчитывать на основании реакций (1). Реакции (2) и (3) необходимы для анализа состава жидкой фазы, вероятности и типа реакций.

1.2. Вероятности реакций и моменты начала фазовых переходов

Качественные изменения в моделируемой системе (в нашем случае – растворение минералов и кристаллизация новообразований) возможны только при определенных условиях.

Для начала *растворения* минерала необходимо наличие в системе воды. Согласно данному условию любая из реакций (2) будет начинаться непосредственно в момент затворения цемента водой и прекращаться при исчерпании одного из реагентов (воды или минерала), либо при образовании пересыщенного раствора.

Возможность начала *кристаллизации* новообразований определяется не только наличием исходных веществ – рас-

творенных ионов, – но и их концентрацией в жидкой фазе.

Кристаллизация считается возможной с того момента, когда жидкая фаза становится пересыщенной по отношению к продуктам реакций:

$$C_p(t) \geq C_{p,eq}, \quad (4)$$

где $C_p(t)$ – концентрация продуктов растворения (ионов) в жидкой фазе в момент времени t ; $C_{p,eq}$ – равновесная концентрация ионов по отношению к продукту кристаллизации.

Изменение ионной концентрации жидкой фазы во времени зависит от минералогического состава цемента, а также кинетических параметров растворения, и может быть рассчитано по формуле:

$$C_p(t) = t \cdot \sum_{i=1}^m \frac{C_x \cdot n_p}{\tau_x}, \quad (5)$$

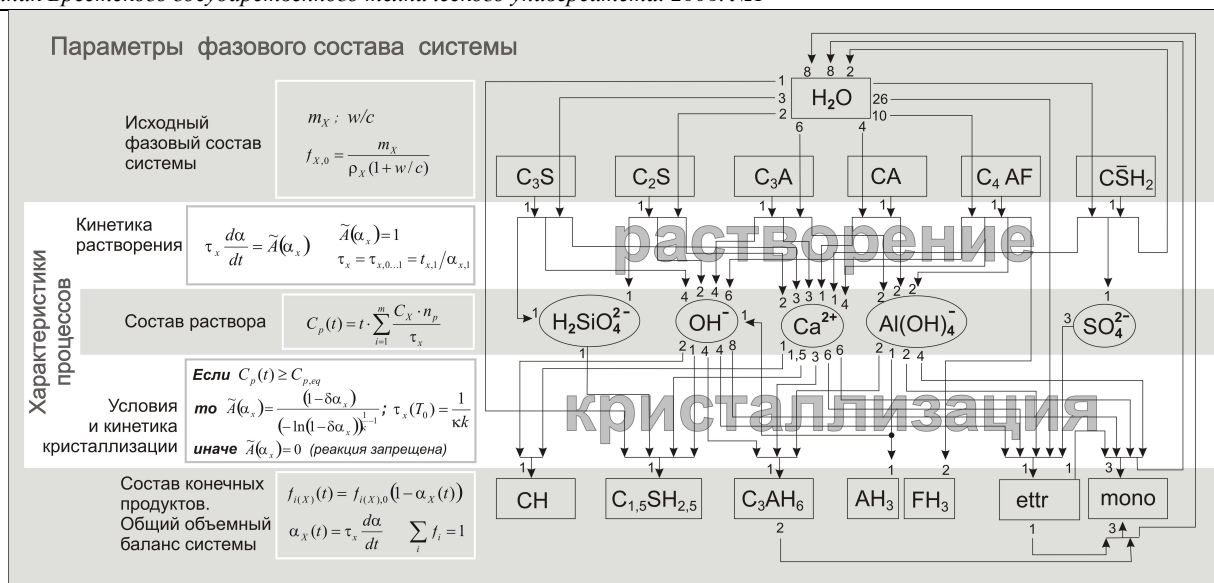


Рис. 1. Блок-схема к определению кинетических параметров реакций и фазового состава структуры. Обозначения у стрелок: 1,2,3,..., n – стехиометрические коэффициенты реакций.

Таблица 1. Растворимость продуктов реакций

Продукты кристаллизации	Равновесные концентрации ионов в растворе, ммоль/л				Авторы
	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Al(OH) ₄ ⁻	Al ³⁺	
C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂ CH AH ₃ Gyps	0,62	0,54	4,22	–	Turriziani (1964) [11]
C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂ AH ₃	2,35	1,58	0,68	–	Lea (1970) [8]
C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂	1,21..2,29	0,97..1,27	0,41..0,59	–	Atkins и др. [1]
	1,47	1,0	–	0,45	K.Bollmann [4]
	2,53	1,31	0,714	–	Zhang и др. (1980) [12]
C ₄ A \bar{S} H ₁₂	6,84	> 0,010	–	3,52	K.Bollmann [4]

где $C_p(t)$ – концентрация ионов в момент времени t , ммоль/л; C_x – начальная концентрация минерала X – поставщика ионов C_p в жидкой фазе, ммоль/л; n_p – стехиометрический коэффициент продукта растворения согласно уравнениям реакций (2) (см. также рис. 1); τ_x – временной параметр, характеризующий продолжительность полного растворения минерала при наличии неограниченного количества растворителя. Примем $\tau_x = 1/k_x$ (k_x – константа скорости реакции).

Решение уравнения (5) с учетом условия (4) относительно времени t позволяет определить момент начала реакции кристаллизации.

Некоторые сведения о равновесных концентрациях $C_{p,eq}$ имеющиеся в доступной литературе [1,4,8,11,12], обобщены в табл. 1.

Обратим внимание на то, что в табл. 1 не представлены сведения о растворимости компонентов силикатного комплекса. Это связано с упрощенным представлением механизма гидратации на начальной стадии развития структуры.

Обходя вниманием процессы коагуляционного структурообразования, не играющие роли в развитии жестко-упругих деформаций до момента начала схватывания, условимся относить их к индукционному периоду. Другими словами, будем считать, что кристаллизация новообразований силикатно-

го комплекса², в результате которой формируется именно жесткий каркас, а не пластично-вязкая коагуляционная структура, начинается с момента схватывания. Таким образом, условием, определяющим возможность и время начала кристаллизации новообразований силикатного сростка, будет являться не достижение предельной ионной концентрации жидкой фазы, а схватывание системы (порог перколяции³), т.е. $t_{1(CSH)} = t(\alpha_{per})$.

Забегая вперед, отметим, что момент времени $t(\alpha_{per})$ определяется на основании кинетических закономерностей процесса гидратации, характерных для индукционного периода (см. разд. 1.3), а сама степень гидратации при схватывании α_{per} рассчитывается согласно геометрической модели (разд. 2).

² К силикатному комплексу условимся относить минералы C₃S, C₂S

³ Понятие «порог перколяции» (англ. percolation threshold; percolation – просачивание, фильтрация, распространение) здесь означает момент объединения дисперсной твердой фазы в непрерывную среду. Принято нами для моделирования процесса перехода первичной коагуляционной структуры в кристаллизационную и «срастания» оболочек цементных частиц (объединение и перекристаллизация коллоидных частиц в единый кристаллический сросток).

1.3 Кинетика реакций

Механизм гидратации клинкерных минералов, а также скорость реакции изменяются во времени, о чем можно судить по экспериментальным исследованиям кинетики тепловыделения в процессе гидратации [2, 13, 15], (рис. 2).

В сложном процессе гидратации минерала принято рассматривать 3 характерных периода [2, 13, 15]:

1. *Индукционный период.* Начало индукционного периода характеризуется пиком интенсивности гидратации. За этот короткий интервал времени происходит интенсивное растворение минерала с поверхности и образование тонкой пленки геля С-S-H, блокирующей доступ молекул воды к поверхности частицы. Мгновенная поверхностная реакция сменяется довольно медленным процессом массообмена через диффузионную оболочку геля. В результате встречной диффузии ионов растворяющегося минерала и молекул воды в объеме оболочки происходит зарождение и медленный рост кристаллов (Ca(OH)₂ и гидросиликатов кальция). В результате первичная оболочка разрушается. На смену индукционному приходит новый период –

2. *период интенсивной кристаллизации.* Доступ воды к негидратированной поверхности минерала восстанавливается, и скорость гидратации лимитируется только скоростью химического взаимодействия минерала с водой. Образующиеся в этот период продукты гидратации поглощаются быстро растущими кристаллами и не успевают так же быстро сформировать новую оболочку. Только в результате гидратации значительной части минерала (по данным *O. Bernard* и др. [3] – при $\alpha = 0,6$), по мере накопления большого количества кристаллогидратов, на поверхности гидратированных частиц формируется и постепенно уплотняется новая оболочка. Следствием является снижение скорости реакции. Наступает следующий и заключительный период –

3. *период диффузионного ограничения скорости реакций.*

Функции скорости реакции изменяются на каждом этапе твердения. Для их нахождения может быть использована кинетическая модель, предложенная в работах *Bernard O., Ulm Fr.-J., Lemarchand E.* [3].

Модель основана на предположении об аффинном подобию кинетических зависимостей, характеризующих различные этапы гидратации. Это означает, что скорость реакции

$\left(\frac{d\alpha_x}{dt}\right)$ фазы X ($X=C_3S, C_2S, ..$) может быть выражена

через аффинную функцию $\tilde{A}(\alpha_x)$, вид которой предопределен кинетическим законом, характерным для явлений, происходящих на данном этапе. В общем виде такая кинетическая зависимость может быть записана следующим образом:

$$\tau_x \frac{d\alpha}{dt} = \tilde{A}(\alpha_x), \quad (6)$$

где: $\tilde{A}(\alpha_x)$ – аффинная функция, τ_x – характеристика времени, определяющая общую продолжительность реакции.

С учетом того, что скорость гидратации на разных стадиях твердения лимитируется кристаллизационными и диффузионными процессами, соответствующие аффинные функции определяются согласно законам растворения, кристаллизации и диффузии.

1. *Растворение (индукционный период).* На этом, сравнительно коротком начальном этапе гидратации скорость процессов принимается постоянной. В этой связи кинетический закон, соответствующий периоду растворения, имеет вид:

$$\tilde{A}(\alpha_x) = 1, \quad \tau_x = \tau_{x,0..1} = t_{x,1} / \alpha_{x,1}, \quad (7)$$

где: $\tau_{x,0..1}$ – продолжительность индукционного периода минерала X (для минералов сульфалоуминатного комплекса $t_{x,1}$ – момент достижения равновесной концентрации $C_{p,eq}$; для силикатного комплекса $t_{x,1}$ – момент перколяции твердой фазы), $\alpha_{x,1}$ – степень гидратации минерала X в конце индукционного периода (для силикатов кальция $\alpha_{x,1} = \alpha_{per}$).

2. *Кристаллизация.* При достижении предельной концентрации растворенных ионов, в период зародышеобразования и кристаллизации гидратов, скорость реакции лимитируется кристаллизационными процессами. В химии цемента для отображения кинетики кристаллизационных процессов часто используется модель *Avrami* [3], согласно которой:

$$\tilde{A}^A(\alpha_x) = \frac{(1 - \delta\alpha_x)}{(-\ln(1 - \delta\alpha_x))^{\frac{1}{k}-1}}, \quad \delta\alpha_x = \langle \alpha_x - \alpha_{x,1} \rangle_+ > 0, \quad (8)$$

$$\tau_x(T_0) = \frac{1}{\kappa k}, \quad (9)$$

где: $\langle \alpha_x - \alpha_{x,1} \rangle_+$ – положительная часть $(\alpha_x - \alpha_{x,1})$, κ – порядок реакции, k – константа скорости реакции.

Значения параметров модели *Avrami* (κ и k) [1,3] приведены в табл. 2.

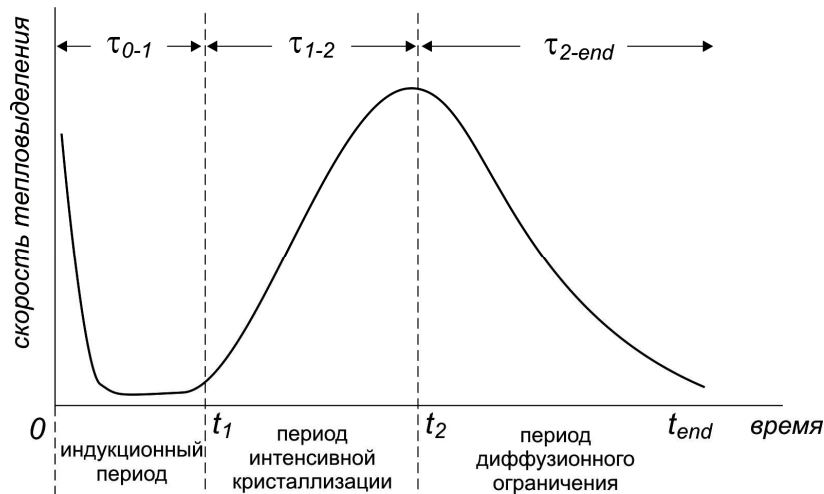


Рис. 2. Типовая кинетическая кривая тепловыделения при гидратации клинкерных минералов.

3. Диффузия. После достижения критической степени гидратации α_x^* , при которой на поверхности цементных частиц формируются оболочки определенной толщины, процесс гидратации лимитируется диффузией. С этого момента скорость реакций развивается по законам диффузионной кинетики. На основании работ Fuji и Kondo [3] функция $\tilde{A}(\alpha_x)$ и временной параметр τ_x могут быть записаны в виде:

$$\tilde{A}^D(\alpha_x) = \frac{(1 - \alpha_x)^{2/3}}{(1 - \alpha_x^*)^{1/3} - (1 - \alpha_x)^{1/3}}, \text{ для } \alpha_x > \alpha_x^* \quad (10)$$

$$\tau_x(T_0) = \frac{r^2}{3D}, \quad (11)$$

где: r – начальный средний радиус зерна цемента, см; D – коэффициент диффузии, см²/ч.

Значения α_x^* и D для различных клинкерных фаз могут быть приняты по данным [6], обобщенными в табл.2.

1.4 Влияние температуры

Под действием ряда внешних и внутренних факторов кинетика гидратации может значительно изменяться. В связи с этим возникает необходимость корректировать константу скорости реакции или параметр времени τ_x . Наибольшее влияние на скорость гидратации оказывают температурные условия. Зависимость кинетических параметров реакции от температуры выражается законом Аррениуса:

$$\tau_x(T) = \tau_x(T_0) \exp \left[\frac{E_{ax}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (12)$$

где E_{ax} – энергия активации реакции, Дж; R – универсальная газовая постоянная, $R=8,31$ Дж/моль·К; $\tau_x(T_0)$ – время реакции при стандартной температуре ($T_0=293$ К); T – фактическая температура среды, К.

В представленной кинетической модели зависимость (12) следует применять для оценки исключительно внешних факторов, способствующих изменению температуры в системе. Влияние на скорость гидратации внутренних энергетических эффектов, в частности, экзотермии реакций, учтено в аффинных зависимостях, составленных для каждого этапа гидрата-

ции (напомним, отдельный этап соответствует характерному участку термокинетической кривой, рис. 2).

Кинетическая модель Bernard O., Ulm Fr.-J., Lemarchand E. позволяет рассчитать степень гидратации любого минерала в произвольный момент времени. Необходимые для расчета начальные параметры модели представлены в табл. 2.

1.5 Объемные концентрации компонентов

Объемный баланс компонентов системы составляется на основании следующего допущения: изменение фазового состава многокомпонентной цементной системы может быть установлено простым сложением результатов реакций отдельных компонентов. При этом в любой момент времени должно выполняться условие:

$$\sum_i f_i = 1, \quad (13)$$

где f_i – относительное объемное содержание компонента (минерала, воды, воздуха) в системе.

В момент затворения объемный баланс системы представляет собой сумму объемов минералов вяжущего и воды.

Для перехода от минералогического состава цемента (выражаемого обычно в % от общей массы вяжущего) к начальному объемному фазовому составу цементной суспензии, в которой вода, наряду с минералами, рассматривается как один из компонентов, слагающих общий объем системы, может быть использована зависимость:

$$f_{X,0} = \frac{m_X}{\rho_X(1+w/c)}, \quad (14)$$

где m_X – массовая доля минерала X в цементе (характеристика минералогического состава); ρ_X – истинная плотность минерала, г/см³; w/c – водоцементное отношение.

Изменение объемных концентраций $f_{i(X)}$ минералов в процессе реакций рассчитывается в зависимости от степени гидратации:

$$f_X(t) = f_{X,0}(1 - \alpha_X(t)), \quad (15)$$

где $\alpha_X(t)$ – степень гидратации минерала X в момент времени t :

$$\alpha_X(t) = \tau_x \frac{d\alpha}{dt}, \quad (15a)$$

Таблица 2. Кинетические параметры модели

Компоненты реакций	кристаллизация		диффузия		Энергия активации, $E_{a,x}/R, K$	Авторы
	порядок реакции k	константа скорости (a) , $k, ч^{-1}$	коэффициент диффузии (a) , $D, см^2/ч$	α_x^*		
C_3S	1,86..1,66	0,083 0,040..0,057	$(0,42..15,6) \cdot 10^{-10}$	0,6	4500	Шейкин [20] Berliner и др.[3]
C_2S	1,10..0,84	0,055 0,013..0,020	$6,64 \cdot 10^{-13}$	0,6	2500	Шейкин [20] Berliner и др.[3]
C_3A	1,14..0,86	0,123 0,015..0,032	$2,64 \cdot 10^{-10}$	0,6	5500	Шейкин [20] Berliner и др.[3]
CA	1	0,032	$2,5 \cdot 10^{-11}$	0,6	4000	Кузнецова [17] (b)
C_4AF	2,44..2,16	0,036 0,015..0,032	$(0,42..15,6) \cdot 10^{-10}$	0,6	4200	Шейкин [20] Berliner и др.[3]
$C\bar{S}H_2$	–	1	–	–	3500	(b)(c)

(a) Значения в скобках указаны для $w/c = (0,3..0,7)$ соответственно. Для других w/c величины k и D могут быть рассчитаны линейной интерполяцией.

(b) Указанные сведения предположены авторами и нуждаются в дополнительной проверке.

(c) Кинетические параметры, относящиеся к реакциям гипса, не представлены в полном объеме, поскольку ни в одной из принятых схем реакций они не являются лимитирующими.

где τ_x – продолжительность периода гидратации,

$$\frac{d\alpha}{dt} \text{ – скорость гидратации.}$$

Следует обратить внимание на то, что в расчетах фазового состава цементной системы фигурируют частные степени гидратации, найденные отдельно для каждого минерала с учетом его кинетических характеристик и с применением общих для всех минералов положений химической кинетики, представленных выше.

Общая степень гидратации вяжущего (обобщенная, экспериментально определяемая характеристика кинетики твердения цемента) может быть рассчитана, согласно принципу аддитивности, как результат совместного действия отдельных минералов по их частным степеням гидратации в данный момент времени:

$$\alpha_{tot}(t) = \frac{\sum_i (\alpha_X(t) \cdot f_{i(X),0})}{\sum_i f_{i(X),0}}, \quad (16)$$

где $\alpha_{tot}(t)$, $\alpha_X(t)$ – соответственно, общая степень гидратации вяжущего и отдельного минерала X в момент времени t ; $f_{i(X),0}$ – начальная объемная концентрация отдельного минерала X в гидратирующей системе.

Объем продуктов гидратации f_p , при наличии необходимых условий, обеспечивающих их появление, следует рассчитывать с учетом стехиометрии реакции:

$$f_p = \alpha_X \cdot f_{X,0} \frac{V_{1M,p} \cdot n_p}{V_{1M,X} \cdot n_X}, \quad (17)$$

где α_X – степень гидратации минерала X ; $f_{X,0}$ – начальная объемная концентрация минерала X в гидратирующей системе; $n_{p(X)}$ – стехиометрический коэффициент продукта (минерала X) согласно реакции; $V_{1M,p(X)}$ – молярный объем продукта реакции (минерала X):

$$V_{1M,p(X)} = M_{p(X)} / \rho_{p(X)}, \quad (17a)$$

где $M_{p(X)}$ – молярная масса вещества; $\rho_{p(X)}$ – плотность вещества, принимаемая по табл. 3.

Таблица 3. Характеристики компонентов реакций

Компоненты реакций		Молярная масса, $M_{p(X)}$, г/моль	Плотность, $\rho_{p(X)}$, г/см ³
Реагенты	C_3S	228,32	3,15
	C_2S	172,25	3,28
	C_3A	270,20	3,03
	CA	158,04	3,01
	C_4AF	485,97	3,73
	CSH_2	172,17	2,32
	H_2O	18,02	1,00
Конечные продукты кристаллизации	CH	74,07	2,24
	$C_{1,5}SH_{2,5}$	189,24	2,35
	C_3AH_6	378,28	2,52
	$C_6AS_3H_{32}$	1237,09	1,70
	C_4ASH_{12}	622,50	1,99
	AH_3	78,00	2,40
	FH_3	215,74	3,00

1.6 Дополнительные характеристики гидратационного развития структуры

Наряду с объемным содержанием фаз, на основании данной гидратационной модели рассчитываются дополнительные характеристики процесса твердения, применяемые далее в расчетах, касающихся геометрии и механики деформирования структуры, а также усадочных процессов.

1. **Общее приращение объема твердых фаз:**

$$s = \frac{\sum_p f_p(\alpha_X)}{\sum_X f_{X,0}}, \quad (18)$$

где $f_p(\alpha_X)$ – объемное содержание твердых продуктов реакции при степени гидратации соответствующего минерала α_X ; $f_{X,0}$ – начальная концентрация минерала X в гидратирующей системе.

2. Молекулярная контракция (*химическая усадка*) – величина, характеризующая разность между объемом продуктов реакции и исходным общим объемом реагентов. Для реакции отдельного минерала X , при условии его полной гидратации, молекулярная контракция рассчитывается:

$$\varepsilon_{ch,X} = \frac{\sum_i (V_{1M(X,w),i} \cdot n_{(X,w)i}) - \sum_i (V_{1M(p),i} \cdot n_{(p)i})}{\sum_i (V_{1M(X,w),i} \cdot n_{(X,w)i})}, \quad (19)$$

где $V_{1M(X,w)}$, $V_{1M(p)}$ – молярный объем реагентов (X – минерал, w – вода) и продуктов реакции, соответственно; $n_{(X,w)}$, $n_{(p)}$ – стехиометрические коэффициенты (число молей, участвующих в реакции) реагентов и продуктов реакции.

Общая деформация химической усадки цементного камня равна сумме контракционных эффектов отдельных минералов, рассчитанных с учетом степени гидратации каждого минерала в данный момент времени и его объемной концентрации в системе:

$$\varepsilon_{ch,tot}(t) = \sum_X (\varepsilon_{ch,X} \cdot f_{X,0} \cdot \alpha_X(t)) \quad (20)$$

3. **Баланс объемов воды** представляет собой сумму объемов свободной, химически связанной и адсорбированной воды:

$$W_{tot} = W_{ch} + W_{ad} + W_{cap}, \quad (21)$$

где W_{tot} – количество воды, взятое для затворения:

$$W_{tot} = 1 - \sum_X f_{X,0}, \quad (21a)$$

$f_{X,0}$ – начальное содержание минерала X ;

W_{ch} – количество химически связанной воды:

$$W_{ch} = \sum_X \left(\alpha_X \cdot f_{X,0} \frac{V_{1M,w} \cdot n_{w(X)}}{V_{1M,X} \cdot n_X} \right) \quad (21б)$$

$V_{1M,w}$, $n_{w(X)}$ – молярный объем и стехиометрический коэффициент воды в реакции минерала X ; W_{ad} – вода, адсорбированная стенками пор цементного камня:

$$W_{ad} = S_{cap} \cdot \delta_w \quad (21в)$$

$\delta_w = (8..15) \text{ \AA}$ – толщина слоя адсорбированной воды, согласно [25], S_{cap} – площадь поверхности пор, [25];

W_{cap} – свободная вода в капиллярах.

1.7 Особенности химического моделирования сульфоалюминатных систем

Рассмотренные выше основные положения теории твердения, в особенности касающиеся кинетики гидратации вяжущих, одинаково справедливы как для поргланцементных систем, так и для цементов, модифицированных сульфоалюминатными добавками. Вместе с тем, для сульфоалюминатных систем их применение требует ряда дополнений.

Среди общих представлений о механизме расширения напрягающих сульфоалюминатных цементов следует обратить внимание на особую роль механизма кристаллизации одного из основных продуктов реакций, источника деформации расширения цементного камня – этtringита.

1.7.1. Механизм реакции

Считается [16-18,21-22], что деформации расширения вызываются только те кристаллы, которые образуются в приповерхностном слое алюминатных частиц (в результате твердофазовой реакции). Вместе с тем значительная часть этtringита образуется также в результате кристаллизации из пересыщенного порового раствора.

В работах, посвященных анализу четырехкомпонентных систем $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$, можно встретить различные схемы реакций образования этtringита. Кристаллизация этtringита в жидкой фазе может быть описана уравнением [5]: $6Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 4OH^- + 3SO_4^{2-} + 26H_2O \rightarrow C_6AS_3H_{32}$, (22) из которого следует, что возможность протекания реакции определяется наличием и концентрацией в системе ионов Ca^{2+} , SO_4^{2-} , $Al(OH)_4^-$ (или Al^{3+}).⁴

Известно [4,12,17-18,21-22,], что тип реакции зависит от наличия в растворе ионов алюминатной фазы.

Скорость растворения алюминатов на практике регулируется добавлением свободной извести CaO , на основании чего тип реакции чаще ставят в зависимость от наличия в растворе достаточного количества ионов Ca^{2+} . Очевидно, этот критерий является косвенным параметром для оценки типа реакции, более удобным при экспериментальном анализе состава жидкой фазы, поскольку в реальных цементных системах, в присутствии гипса, свободные алюминаты в пороковом растворе практически отсутствуют (ввиду их быстрого взаимодействия с гипсом). В условиях модельной системы, существование возможности непосредственно анализировать кинетику насыщения жидкой фазы ионами растворенных алюминатов, определяя потенциальную возможность различных механизмов кристаллизации.

Будем считать, что в случае, когда скорость растворения алюминатов позволяет поддерживать концентрацию ионов $Al(OH)_4^-$ на уровне равновесной (см. табл. 1.), этtringит кристаллизуется из раствора (т.е. продуктом реакции является «пассивная» форма этtringита).

Если процесс насыщения раствора ионами $Al(OH)_4^-$ протекает с некоторым запаздыванием по отношению к моменту достижения предельной концентрации по SO_4^{2-} , кристаллизация этtringита будет наблюдаться на поверхности алюминатных частиц по механизму топохимической реакции («активная» форма этtringита).

Фактически, при наличии в системе всех необходимых компонентов (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , $Al(OH)_4^-$ или C_3A , CA и пр.) кристаллизация этtringита может начинаться сразу при достижении пересыщения по SO_4^{2-} , в то время как концентрация $Al(OH)_4^-$, как уже было сказано, будет влиять только на тип реакции.

В зависимости от типа алюминатов кальция константа скорости их гидратации может изменяться от 0,123 (для C_3A)

до 0,032 (для CA) [17]. В напрягающих цементах, где важно обеспечить топохимическую реакцию образования этtringита, целесообразно применять медленнорастворимые низкоосновные алюминаты (CA , CA_2).

Урегулирование скоростей и подбор оптимальных модификаций компонентов сульфоалюминатной композиции решается сегодня преимущественно экспериментальным путем. При построении диаграммы эта задача может быть решена с применением теоретического аппарата химической кинетики.

1.7.2. Стабильность этtringита

Если механизм реакции и количество этtringита влияют на величину предельных для данных условий деформаций расширения, то стабильность этtringита определяет способность цементного камня длительно сохранять эти деформации на достигнутом максимальном уровне.

Процессы перекристаллизации гидратов в сформированной структуре цементного камня являются, как правило, деструктивными, поэтому от стабильности этtringита зависят также прочностные и эксплуатационные характеристики материала.

Что касается процесса моделирования расширяющейся цементной системы, здесь закономерность изменения количества этtringита играет особую роль при оценке внутреннего напряженного состояния структуры.

Исследованиям стабильности этtringита в цементной системе посвящено большое количество работ [4, 5, 7, 10, 12, 17], благодаря которым на сегодняшний день стали известны причины перекристаллизации этtringита в моносulfата.

Известно, что в сульфоалюминатной системе при температуре менее $55^\circ C$ этtringит является более стабильным, по сравнению с моносulfатом, соединением (образование моносulfата одновременно с этtringитом маловероятно). Тем не менее, исследованиями РФА и ДТА, при полном исчерпании гипса в гидратирующей цементной системе, наряду с этtringитом обнаруживаются кристаллы моносulfата. В ряде работ показано, что в отсутствие гипса этtringит может реагировать как с негидратированными алюминатами цемента, так и с продуктами их гидратации, образуя менее стабильный моносulfат.

На этом основании считается, что главной причиной потери стабильности этtringита в цементной системе является несбалансированный состав сульфоалюминатной композиции.

С другой стороны, специально проводимые исследования состава жидкой фазы чистых четырехкомпонентных систем $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ показали, что в зависимости от соотношения этих компонентов в растворе при установившемся химическом равновесии могут присутствовать, одновременно с этtringитом, гидроалюминаты, гидроксид кальция, гипс и пр. соединения, но нигде не констатировалось одновременного присутствия в равновесной системе этtringита и моносulfата (при $T=20..25^\circ C$), чего непременно следовало бы ожидать в период перекристаллизации. Согласно [7] в жидких четырехкомпонентных системах образование моносulfата термодинамически возможно только в условиях повышенных температур ($55..85^\circ C$), рис.3. Область температур $T=20..25^\circ C$ при $pH=10,4..12,5$ не является областью стабильного существования моносulfата в жидкой фазе.

В связи с этим попытки оптимизировать состав сульфоалюминатной добавки на основании 4-хкомпонентных систем не имели пока успешных результатов.

Очевидно, причина кажущихся противоречий между исследованиями цементных паст и идеализированных жидких 4-хкомпонентных систем состоит в отсутствии достаточного количества воды для образования высоководной формы сульфоалюмината.

⁴ В реакции образования этtringита возможно участие как $Al(OH)_4^-$, так и Al^{3+} ионов

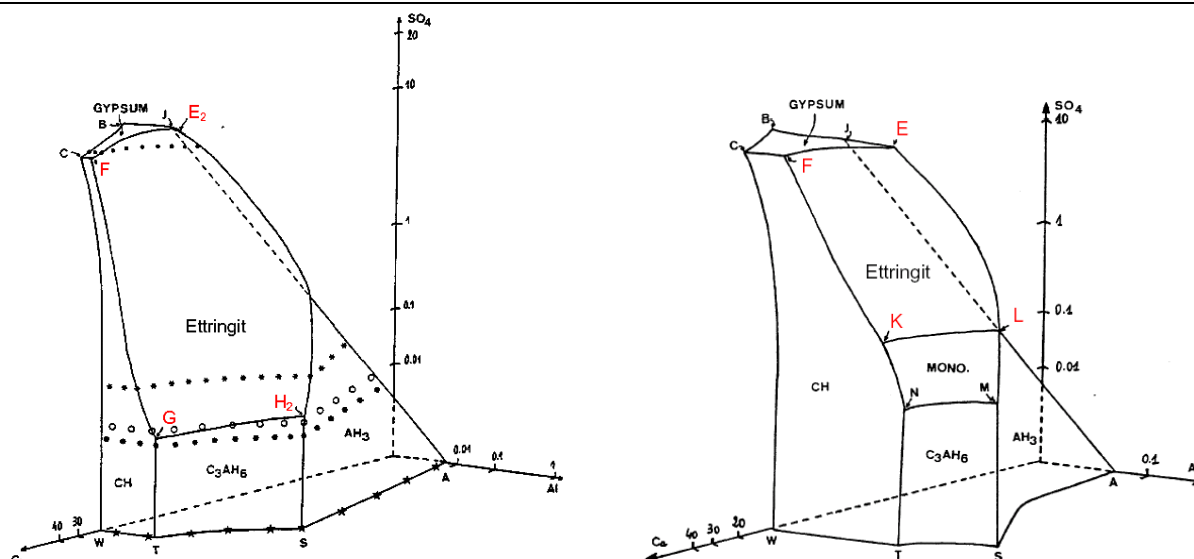


Рис. 3. Пространственная модель четырехкомпонентной системы $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ при температуре $25^\circ C$ (слева) и $85^\circ C$ (справа), согласно D.DAMIDOT и F.P. GLASSER [7]

Таблица 4. Моделирование типа реакций и стабильности этtringита

Моделируемый процесс или его характеристика	Условия		
	Если...	то..	иначе..
Тип реакции	концентрация $[Al(OH)_4^-] \geq 0,45$ и $[SO_4^{2-}] \neq 0$	кристаллизация этtringита в жидкой фазе	твердофазовая реакция
Перекристаллизация этtringита	$([SO_4^{2-}] \text{ и } CSH_2) = 0$ $([Al(OH)_4^-], CA \text{ или } C_3A) \neq 0$ остаточное $w/c \leq 0,6$	реакция разрешена ¹	реакция запрещена ²

¹ Как только система приходит в состояние, при котором выполняются все условия, к комплексу протекающих в данный момент реакций добавится реакция $2C_3A + C_6AS_3H_{32} + 4H \rightarrow C_4ASH_{12}$

² При невыполнении хотя бы одного из назначенных условий ($T \leq 55^\circ C$).

В цементных системах, где водоцементное отношение по известным соображениям редко превышает 0,35 (тогда как стехиометрические расчеты показывают, что на реакцию образования этtringита затрачивается воды из расчета $w/c = 0,6$), перекристаллизация этtringита в моносульфат становится термодинамически возможной даже при обычных температурах.

Следует пояснить, что необходимость настоящего анализа состояний и процессов, свойственных сульфаталюминатным системам, обусловлена поиском способов моделирования этих процессов во взаимосвязи с влияющими на них факторами. Рассматривая процесс формирования структуры в нормальных условиях, исключим пока из рассмотрения температурный фактор, а в числе прочих факторов акцентируем внимание на водоцементном отношении, наличии (концентрации) в системе сульфатов и концентрации в жидкой фазе алюминатов. Эти факторы следует представить в виде некоторых модельных условий, выполнение которых разрешает либо запрещает тот или иной тип реакции.

Таким образом, моделируя процесс формирования сульфаталюминатной системы, необходимо назначить условия, определяющие тип реакции и возможность перекристаллизации этtringита, как это показано в табл. 4.

1.8. Результаты расчета

На рис.4 представлен пример диаграммы состояния сульфаталюминатной цементной системы, построенной в соответствии с изложенной теоретической моделью гидратации. Водоцементное отношение составляет 0,45; удельная площадь поверхности – $4500 \text{ см}^2/\text{г}$. Моделируемый состав: цемент

напрягающий (НЦ-4), изготовленный из смеси портландцемента марки ПЦ 500-Д0 с глиноземистым цементом и гипсом. Минералогический состав представлен в табл. 5.

Как видно из рис. 4, диаграмма состояния четко отражает изменение состава во времени (в зависимости от степени гидратации). Это позволяет прогнозировать свойства материала в любой момент непосредственно на основании количества фаз, ответственных за прогнозируемую характеристику. В частности, по количеству свободной воды при известной дисперсности цемента несложно определять параметры капиллярной пористости. Объем воздуха фактически является контракционным объемом. Количество фазы C-S-H позволяет судить о прочностном потенциале материала и гелевой пористости. В свою очередь, параметры поровой структуры дают возможность рассчитывать деформации физической усадки. А наличие, количество и стабильность этtringита позволяют судить о собственных деформациях расширения цементного камня. Кроме того, диаграмма позволяет учесть влияние клинкерного фонда на жесткостные характеристики цементного камня, а также делать заключения о формах связи воды в структуре.

Следует отметить характерную для представленной химической модели легкость в ее преобразовании, необходимость в котором может возникнуть в случае изменения вида цемента, а также при появлении спорных вопросов о принятых предположениях, касающихся исходного минералогического состава и характерных для данного состава химических реакций. В сущности, предложенный набор реакций может пополняться по мере обнаружения дополнительной информации, либо изменяться сообразно с развитием соответствующих знаний.

Таблица 5. Минералогический состав цемента, %

C3S	C2S	C3A	CA	C4AF	гипс
51	16	3	10	7	13

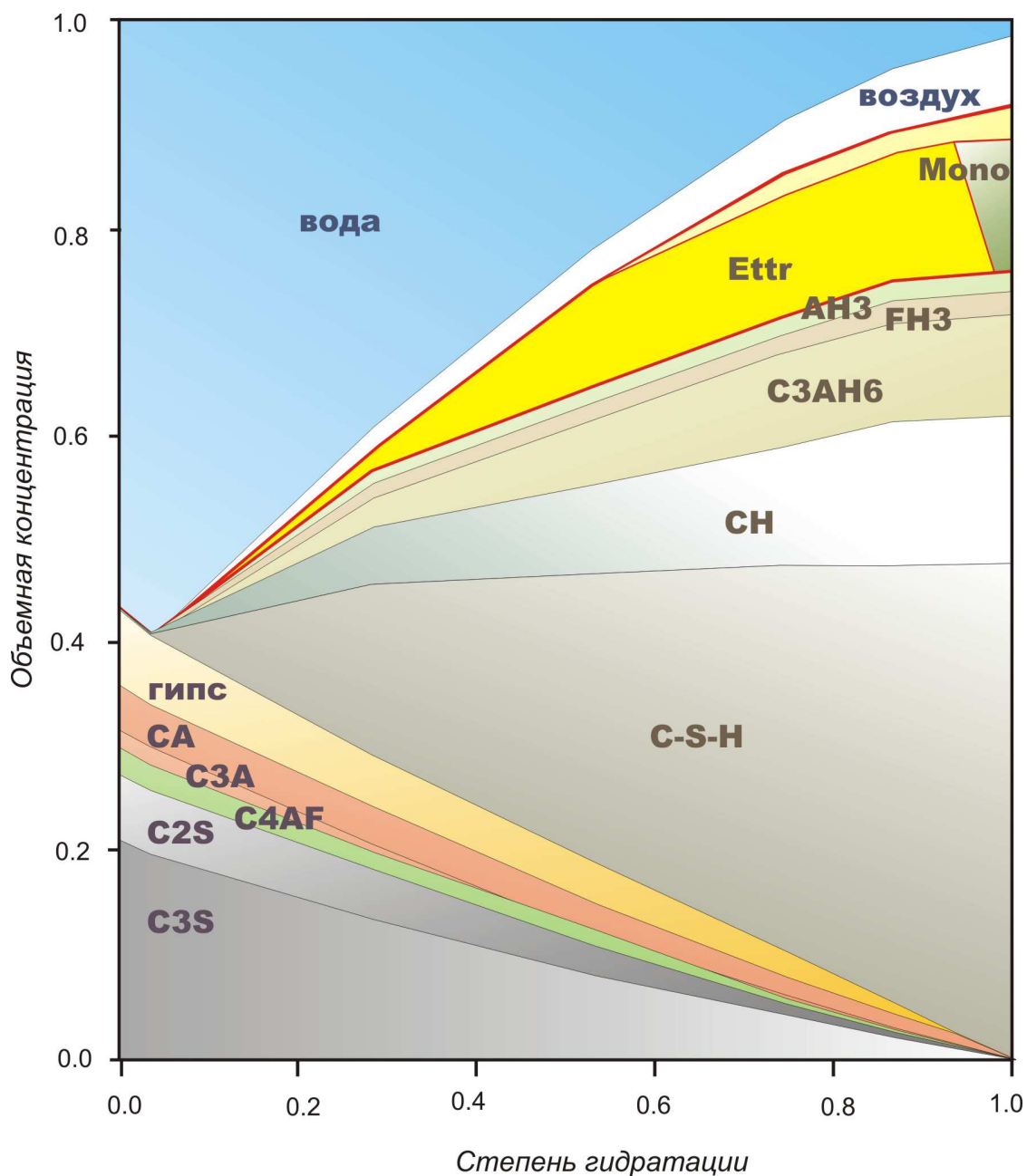


Рис. 4. Диаграмма состояния сульфалоюминатной цементной системы

2. ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИ

2.1 Предпосылки и допущения

По определению деформация представляет собой изменение геометрических параметров системы (длины, объема, формы). Для расчета собственных деформаций цементного камня необходимо сформулировать основные теоретические положения, позволяющие идеализированно описать геометрию его структуры.

Предлагаемая геометрическая модель основана на традиционных допущениях, принимаемых, как правило, при моде-

лировании структуры и свойств цементного камня и бетона [26-28]:

1. Частицы цемента моноразмерны, имеют сферическую форму радиусом $r_{c,0}$.
2. Частицы находятся на равном расстоянии l друг от друга и располагаются в объеме системы равномерно в соответствии с кубической упаковкой (рис. 5-а).
3. Анализируемый репрезентативный объем системы представляет собой элементарную кубическую ячейку с длиной ребра l , в центре которой находится идеализированная частица цемента (рис. 5-б).

4. Продукты реакций формируются на поверхности частицы, образуя сферическую оболочку толщиной δ .
5. Оболочка новообразований условно делится на «внутренние» и «внешние» продукты реакций. «Внутренние» продукты располагаются внутри сферы, соответствующе первоначальной границе зерна цемента, «внешние» продукты откладываются за ее пределами (рис. 5-б).
6. «Внутренние» продукты однородны по составу и свойствам, т.е. их плотность $\rho_{ch,in}$, пористость $\Phi_{ch,in}$ и химический состав постоянны в любой точке занимаемого ими объема независимо от времени гидратации.
7. Свойства «внешних» продуктов изменяются линейно в зависимости от толщины оболочки (согласно [26]). Например, по мере удаления от первоначальной границы зерна цемента пористость «внешних» продуктов $\Phi_{ch,out}$ возрастает по линейному закону (рис. 6). Минимальное значение $\Phi_{ch,out}$ равно пористости «внутренних» продуктов ($\Phi_{ch,out,0} = \Phi_{ch,in}$). Максимум, находящийся на расстоянии $x=\delta$ от первоначальной поверхности частицы, равен 1. Это означает, что за пределами внешней границы оболочки гидратов в рассматриваемом элементарном объеме отсутствует твердая фаза ($f_c, f_{ch} = 0$, где f_c, f_{ch} – соответственно, объемные концентрации цементных частиц и продуктов гидратации).
8. Схватывание системы происходит тогда, когда толщина оболочки гидратов δ достигает предельного значения δ_{max} , при котором общий диаметр комплекса «ядро – оболочка» становится равным расстоянию между частицами $2r_{tot}=l$ (рис. 7).

В момент схватывания степень гидратации составляет:

$$\alpha_{per} = \frac{(l/2r_{c,0})^3 - 1}{s - 1}, \quad (23)$$

где s – коэффициент, характеризующий увеличение объема твердых фаз при гидратации цемента данного минералогического состава ($s = 2...2,5$); l – расстояние между центрами ближайших частиц; $r_{c,0}$ – радиус идеализированной сферической частицы.

Набор параметров, необходимых для описания геометрических особенностей структуры, целесообразно разделить на две группы. К первой группе следует относить исходные данные системы – начальные геометрические параметры, характеризующие структуру в момент времени $t=0$ (здесь нулевой отсчет времени соответствует моменту затворения цемента водой). Вторая группа объединяет в себе параметры, не свойственные структуре на момент затворения. Эти параметры возникают и изменяются в процессе твердения. К ним относятся главным образом параметры пористости.

2.2 Начальные геометрические параметры модели

Для расчета начальных геометрических параметров достаточно иметь сведения о:

- плотностях зерен цемента ρ_c , воды ρ_w .
- удельной поверхности цемента $S_{r,c}$
- водосодержании цементного теста w/c .

Расчетные зависимости для определения начальных геометрических параметров модели имеют вид:

- 1) радиус идеализированной сферической частицы цемента:

$$r_{c,0} = \frac{3}{S_{r,c} \cdot \rho_c}, \quad (24)$$

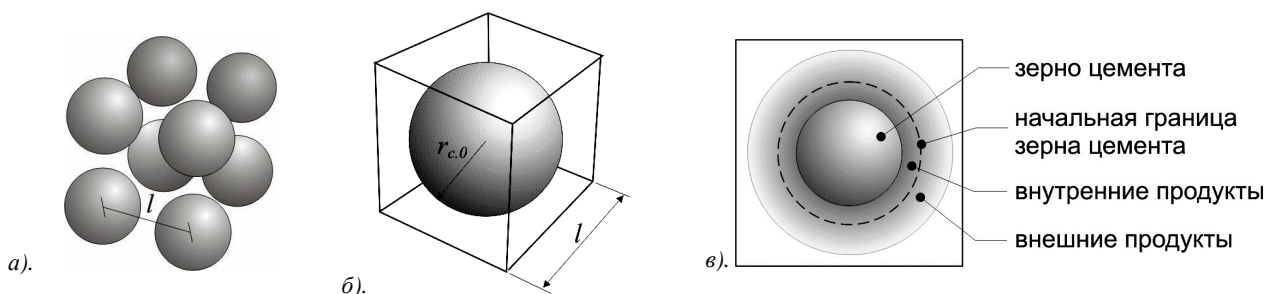


Рис. 5. Геометрическая модель цементной системы: а – упаковка частиц, б – репрезентативная кубическая ячейка, в – строение комплекса «ядро – оболочка».

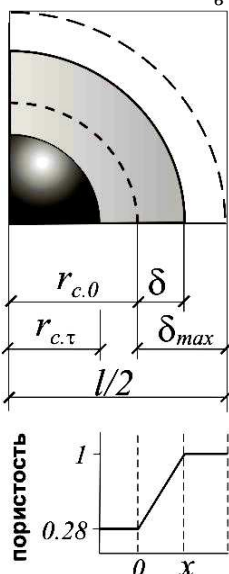


Рис. 6. Состав и свойства гидратной оболочки [12].

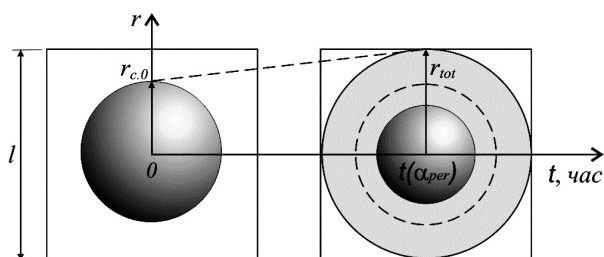


Рис. 7. Изменение геометрических параметров структуры к моменту схватывания.

2) расстояние между центрами ближайших частиц:

$$l = r_{c,0} \cdot \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}(1 + \rho_c \cdot w / c)} = 1,6r_{c,0} \cdot \sqrt[3]{1 + \rho_c \cdot w / c}, \quad (25)$$

3) начальная объемная концентрация твердой фазы (цемента) в репрезентативной кубической ячейке:

$$f_{c,0} = \frac{1}{1 + \rho_c / \rho_w \cdot w / c}, \quad (26)$$

В период перехода цементной системы из состояния дисперсной структуры (суспензии) в состояние единого жесткого сростка, – в период схватывания, – происходит качественная смена геометрических расчетных параметров модели. Моделируемая, изначально дисперсная, система становится капиллярно-пористым телом, которое на момент формирования характеризуется качественно новыми параметрами – начальными параметрами пористости.

Пористость относится к основным показателем эксплуатационных характеристик цементного камня и бетона, в частности, деформаций физической усадки. В свою очередь, процесс усадки является неотъемлемой составной частью собственных деформаций расширяющихся цементных систем, поэтому ему следует посвятить отдельную статью, где и будут рассмотрены параметры поровой структуры цементного камня.

3. МЕХАНИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРЫ

Цементному камню, изготовленному из напрягающего цемента свойственны настолько ярко выраженные силовые внутрискруктурные взаимодействия, что в его модельном описании механический фактор представляется не вымышленной ассоциацией, а само собой разумеющимся и крайне необходимым компонентом для создания модели расширяющегося цементного камня.

Возвращаясь к механизму расширения, напомним, что под внутренними силовыми взаимодействиями мы подразумеваем взаимодействие двух компонентов структуры: активного и пассивного [19,32]. Каждый компонент обладает определенной жесткостью. Кроме того, активный компонент характеризуется некоторой «энергоактивностью» – так принято называть его способность увеличиваться в объеме (в сущности, энергоактивность представляет собой потенциальную величину свободной деформации). Будучи встроенным в матрицу пассивного компонента, активный встречает на своем пути сопротивление собственным деформациям.

Чтобы рассчитать механическую (реологическую) модель структуры цементного камня [19], необходимо иметь сведения о жесткостных и деформативных характеристиках ее элементов. Таким образом, основными расчетными параметрами механической модели, которым необходимо дать математическое описание, являются жесткости всех элементов и величина свободной деформации активного комплекса.

3.1 Жесткостные характеристики

В общем случае величина деформации расширения (проявившейся деформации этtringита) зависит от соотношения жесткостей активного расширяющегося компонента и ограничивающей силикатной фазы, рис 8:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{etr}}{1 + \frac{C_s}{C_{etr}(1 + \Phi)}}, \quad (27)$$

где ε_{etr} – полная (условно свободная) деформация этtringита (см. далее «Свободные деформации этtringита»); C_s – жесткость силикатного сростка; C_{etr} – жесткость активного компонента; Φ – коэффициент, характеризующий

запаздывающий рост деформаций относительно приложенных напряжений.

Зависимость (27) выведена из рассмотрения простейшей реологической модели расширяющегося цементного камня [29], в которой активный и пассивный компоненты соединены параллельно, что обеспечивает совместность их деформаций.

Жесткость активного компонента C_{etr} может быть рассчитана из предположения его упругой работы:

$$C_{etr} = E_{etr} \cdot f_{etr}, \quad (28)$$

где E_{etr} – модуль упругости активной фазы цементного камня, МПа; f_{etr} – объемное содержание компонентов активной (сульфоалюминатной) фазы в системе, согласно [21].

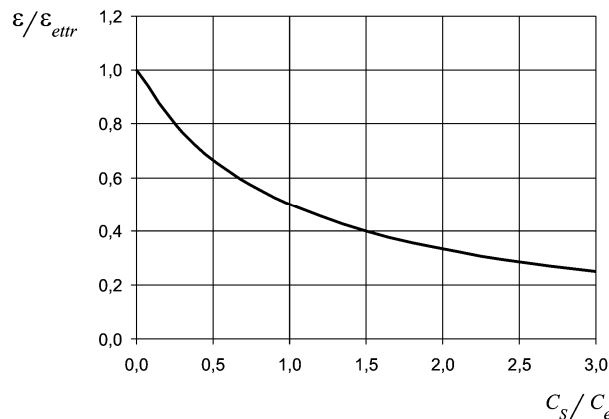


Рис. 8. Зависимость проявившихся деформаций расширения от соотношения жесткостей активного и пассивного компонентов структуры цементного камня.

Жесткость силикатной фазы C_s является интегральной характеристикой вязкоупругих свойств. Из модели деформирования силикатной фазы⁵ следует:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \cdot (1 + \Phi). \quad (29)$$

С учетом (29) жесткость силикатной фазы при растяжении/сжатии может быть выражена:

$$C_s = \frac{E}{(1 + \Phi)} \cdot f_s, \quad (30)$$

где E – модуль упругости силикатного комплекса; Φ – коэффициент, характеризующий запаздывающий рост деформаций относительно приложенных напряжений; f_s – суммарное объемное содержание фаз, слагающих силикатный комплекс.

Из зависимостей (28, 30) видно, что для нахождения характеристик $C_{etr} \cdot C_s$ необходимо определить величины модулей упругости компонентов структуры и их объемное содержание. Фазовый состав цементного камня рассчитывается на основании гидратационной модели. Таким образом, неизвестными остаются только модули упругости компонентов.

Модуль упругости сульфатоалюминатной или силикатной фазы цементного камня является комплексной характеристикой упругих свойств отдельных компонентов: частиц клинкера, геля С-S-H, кристаллов этtringита и пр.

Задачи гомогенизации физико-механических параметров гетерогенных систем решаются, как правило, на основании механики композитных материалов.

⁵ Подробное описание см. далее, в разделе «Деформации силикатного сростка»

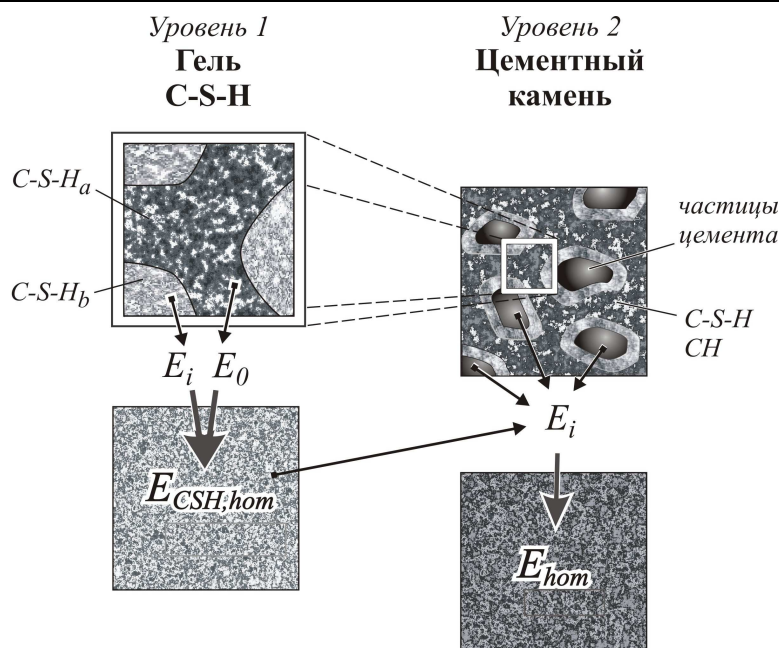


Рис. 9. Двухуровневая модель структуры портландцементного камня, схема гомогенизации жесткостных характеристик компонентов, согласно [3].

Так, расчет гомогенизированного модуля упругости цементного камня может быть реализован с применением традиционной для механики композита идеализации структуры в виде модели «матрица – включения» [3].

Цементный камень может быть представлен как двухуровневая (а на каждом уровне – как двухкомпонентная) система, рис. 9.

Уровень 1. Гель C-S-H:

матрица – внешние продукты геля C-S-H (фаза C-S-H_a)⁶,
включения – внутренние продукты геля C-S-H (фаза C-S-H_b).

Уровень 2. Цементный камень:

матрица – гель C-S-H,
включения – клинкерные частицы и кристаллические новообразования.

По своей сути гомогенизация означает приведение свойств отдельных компонентов к свойству одного из них. Такой компонент принято называть средой приведения. Для геля S-C-H в качестве среды приведения могут быть приняты внешние продукты гидратации (фаза C-S-H_a). Для цементного камня – непосредственно продукт его гомогенизации.

Гомогенизированный модуль упругости цементного камня рассчитывается по формуле:

$$E_{hom} = \frac{9k_{hom}\mu_{hom}}{3k_{hom} + \mu_{hom}}, \quad (31)$$

где k_{hom} – модуль объемных деформаций гомогенизированной структуры; μ_{hom} – модуль сдвига гомогенизированной структуры.

Величины k_{hom} и μ_{hom} определяются решением системы нелинейных уравнений:

$$\begin{cases} k_{hom} = \frac{\sum_i f_i k_i \left(1 + \alpha_0 \left(\frac{k_i}{k_0} - 1\right)\right)^{-1}}{\sum_i f_i \left(1 + \alpha_0 \left(\frac{k_i}{k_0} - 1\right)\right)^{-1}} \\ \mu_{hom} = \frac{\sum_i f_i \mu_i \left(1 + \beta_0 \left(\frac{\mu_i}{\mu_0} - 1\right)\right)^{-1}}{\sum_i f_i \left(1 + \beta_0 \left(\frac{\mu_i}{\mu_0} - 1\right)\right)^{-1}} \end{cases} \quad (32)$$

где f_i , k_i , μ_i – соответственно относительное содержание, модуль объемных деформаций и модуль сдвига фазы i ; k_0 , μ_0 – модуль объемных деформаций и модуль сдвига фазы приведения; α_0 , β_0 – коэффициенты:

$$\alpha_0 = \frac{3k_0}{3k_0 + 4\mu_0}; \quad \beta_0 = \frac{6(k_0 + 2\mu_0)}{5(3k_0 + 4\mu_0)}. \quad (33)$$

Модуль упругости геля C-S-H, полученный в результате гомогенизации структуры на втором уровне, используется далее при расчете на первом уровне как жесткостная характеристика одного из компонентов.

Модули объемных и сдвиговых деформаций могут быть рассчитаны по данным многочисленных исследований, табл. 6 [3], с применением известных зависимостей:

$$k = \frac{E}{3(1-2\nu)}; \quad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad (34)$$

где ν – коэффициент Пуассона.

На рис. 10 представлены результаты расчета модуля упругости цементного камня в соответствии с изложенной методикой.

2.3 Свободные деформации этtringита

Приращение объема этtringита является источником деформации расширения цементного камня. При отсутствии внешнего ограничения, в роли которого выступает силикатный сросток, деформация цементного камня в точности соответствовала бы количеству образующегося активного этtringита. В реальной структуре расширяющегося цементного камня таких условий практически не существует, поэтому

⁶ Определение «внешним» и «внутренним» продуктам геля дано в разд. 2.1.

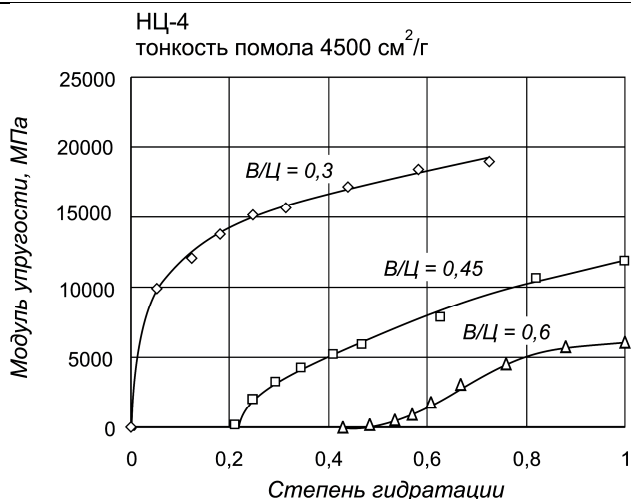


Рис. 10. Развитие модуля упругости силикатного сростка цементного камня при различных В/Ц. Минералогический состав цемента см. в Гл.1, табл.5.

Таблица 6. Жесткостные характеристики компонентов цементной пасты, [3]

Компоненты	Модуль упругости E, ГПа	Коэффициент Пуассона, ν	Авторы
<i>Матрица</i>			
C-S-H _a	20±2	0.24	Acker [30]
C-S-H _b	21.7 ±2.2		Constantinides, Ulm [6]
	31±4	0.24	Acker [30]
	29.4 ±2.4		Constantinides, Ulm [6]
<i>Включения</i>			
CH	35.24	0.305-0.325	Beaudoin [3]
	48		Wittman [3]
	39.77...44.22		Monteiro, Chang [3]
	36±3		Acker [30]
C ₃ S	38±5	0.3	Constantinides, Ulm [6]
	135±7		Acker [30]
C ₂ S	147±5	0.3	Velez и др.[3]
	140±10		Acker [30]
C ₃ A	130±20	0.3	Velez и др.[3]
	160±10		Acker [30]
C ₄ AF	145±10	0.3	Velez и др.[3]
	125±25		Velez и др.[3]

понятие «свободная деформация» этtringита является чистой абстракцией. Тем не менее, введение такого понятия необходимо для оценки меры движущей силы деформаций, потенциальных возможностей (энергоактивности) конкретной сульфоалюминатной композиции.

Согласно принятой геометрической модели цементной частицы (рис. 11) свободная деформация элементарной кубической ячейки, содержащей активную фазу (минералы C₃A, C₃A), при условии твердофазовой кристаллизации этtringита, может быть рассчитана так:

$$\epsilon_{etr,1} = \frac{2\delta_{etr}}{l}, \quad (35)$$

где δ_{etr} – толщина оболочки этtringита на поверхности частицы цемента, мкм; l – размер элементарной кубической ячейки, м:

Общая деформация структуры пропорциональна количеству активных ячеек, поэтому зависимость для расчета условно свободных деформаций расширения следует скорректиро-

вать с учетом начальной объемной концентрации алюмосодержащих минералов⁷

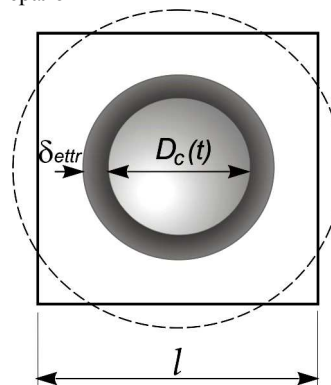


Рис. 11. К расчету свободной деформации сульфоалюминатного комплекса.

⁷ Здесь принято положение: объемная концентрация вещества равна его концентрации в любой плоскости и на любой прямой, принадлежащей данному объему.

$$\epsilon_{etr} = f_{CA,C_3A} \cdot \frac{2\delta_{etr}}{l}, \quad (36)$$

где f_{CA,C_3A} – сумма объемных концентраций минералов CA, C₃A.

Толщину оболочки δ_{etr} , образующейся на поверхности частицы к моменту времени t следует рассчитывать в зависимости от приращения объема этtringита f_{etr} :

$$f_{etr} = \frac{\pi}{6l^3} \left[(D_c(t) + 2\delta_{etr})^3 - D_c(t)^3 \right], \quad (37)$$

При известном содержании этtringита f_{etr} , решая (37) относительно δ_{etr} , получим:

$$2\delta_{etr} = \sqrt[3]{\frac{6l^3}{\pi} \cdot f_{etr} + D_c(t)^3} - D_c(t), \quad (38)$$

где f_{etr} – приращение объема этtringита; l^3 – объем элементарной ячейки структуры, м³; $D_c(t)$ – диаметр негидратированной части зерна цемента к моменту времени t , м.

$$D_c(t) = D_0 (1 - \alpha(t)), \quad (38a)$$

где D_0 – начальный диаметр частицы цемента, м; $\alpha(t)$ – степень гидратации в момент времени t .

На рис. 12 приведены результаты расчета свободной деформации этtringита. Характеристики состава цемента представлены в табл. 5.

3.2 Деформации силикатного сростка

Деформативные свойства силикатного сростка в раннем возрасте могут быть охарактеризованы при помощи реологической модели Кельвина (рис. 13). Модель представляет собой упругое капиллярно-пористое тело, капилляры которого частично заполнены водой (или другой вязкой жидкостью). Общая деформация ϵ такой модели равна сумме упругих ϵ_e и вязкоупругих ϵ_c деформаций:

$$\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_c. \quad (39)$$

Участок упругих деформаций символизирует поведение под нагрузкой той части материала, в которой поры не заполнены жидкостью. Здесь действует закономерность деформирования:

$$\epsilon_e = \frac{\sigma}{E}. \quad (40)$$

Участок вязкоупругих деформаций отображает работу водонасыщенной части материала, где упругое деформирование сростка замедлено в силу вязкого течения жидкости в капиллярах под нагрузкой. Для нахождения вязкоупругих деформаций необходимо решить уравнение:

$$\sigma = E\epsilon_c + \eta_c \frac{d\epsilon_c}{dt}. \quad (41)$$

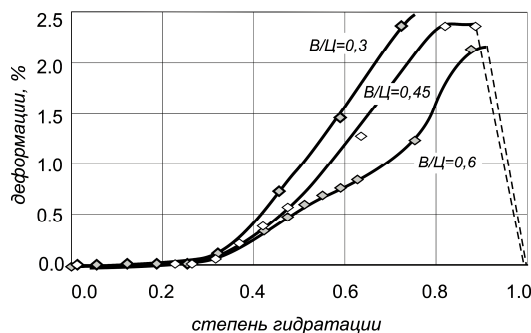
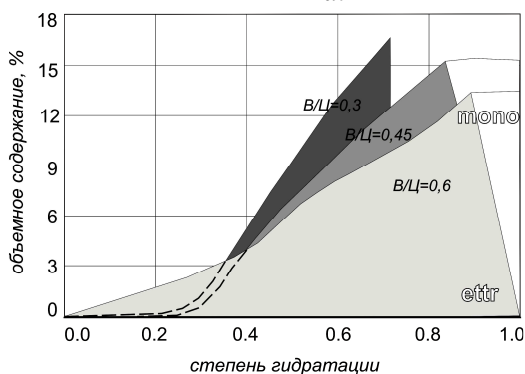


Рис. 12. Результаты расчета условно свободной деформации этtringита.

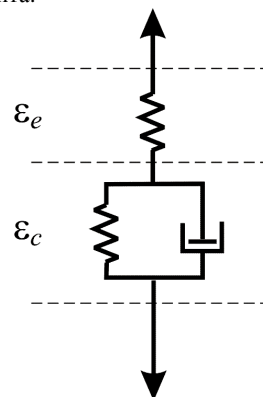


Рис. 13. Цепь Кельвина – реологическая модель портландцементного камня.

При постоянном уровне напряжений или в условиях ступенчатого приложения нагрузки решение уравнения (41) имеет вид:

$$\epsilon_c = \frac{\sigma}{E} + C \cdot e^{-\frac{E}{\eta_c} t}. \quad (42)$$

Постоянная интегрирования может быть найдена из условия, что рассматриваемая часть материала не обладает мгновенной упругостью: при $t = 0$, $\epsilon_c = 0$. Тогда из (42) следует: $C = \sigma/E$, и далее:

$$\epsilon_c = \frac{\sigma}{E} \cdot \left(1 - e^{-\frac{E}{\eta_c} t} \right). \quad (43)$$

Таким образом, вязкоупругие деформации постепенно растут до некоторого предельного значения, равного σ/E . Величина E/η характеризует запаздывающий рост этих деформаций относительно приложенных напряжений.

Учитывая, что в последовательно соединенных элементах реологической схемы напряжения равны, и принимая значение модуля упругости водонасыщенного материала в два раза большим, чем сухого⁸, получим, с учетом (39, 40, 43), зависимость для расчета общей деформации цепи Кельвина:

$$\epsilon = \epsilon_e \cdot (1 + \phi), \quad (44)$$

⁸ Вода, заполняющая поры цементного камня способна воспринимать часть внешней нагрузки. В связи с этим эффект от совместной работы сростка и поровой воды аналогичен реакции на нагрузку силикатного сростка с более высокими жесткостными характеристиками.

где
$$\Phi = 0,5 \cdot \left(1 - e^{-\frac{2E}{\eta c} t} \right). \quad (44a)$$

По существу зависимость (44) традиционно применяется при расчетах длительных нелинейных деформаций бетона, где коэффициент Φ характеризует неупругую часть деформаций – деформации ползучести.

Обратим внимание, что в нашем случае коэффициент Φ по своему физическому смыслу в определенной степени аналогичен коэффициенту ползучести, однако в полной мере таковым не является, поскольку характеризует величину не пластических деформаций, а упругих, но развивающихся, как уже было сказано, с некоторым отставанием во времени в силу вязкого поведения водонасыщенной части силикатного сростка. Можно сказать, что коэффициент Φ характеризует величину обратимой части деформаций ползучести.

Время запаздывания деформаций равно отношению:

$$\tau_{\eta} = \frac{\eta c}{2E}, \quad (45)$$

где $E = E_{hom}$, E_{hom} – усредненный (гомогенизированный) модуль упругости силикатного сростка, согласно прил. В, ηc – условно жесткостная характеристика вязкого элемента. Зависит от вязкости воды в порах и степени водонасыщения материала. Согласно [26, 27]:

$$\eta c = a \cdot \eta \cdot w \quad (45a)$$

a – константа, $a = 1,3 \cdot 10^6$; η – вязкость воды, при атмосферном давлении и $T = 25$ °C, $\eta \approx 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; w – степень водонасыщения:

$$w = \frac{W_{cap}}{V_{p,tot}}, \quad (45a-1)$$

W_{cap} – объемное содержание свободной (несвязанной) воды в структуре, определяется из объемного баланса воды; $V_{p,tot}$ – общая пористость материала, согласно [25].

Количественный анализ зависимостей (44a), (45) показал, что время запаздывания упругих деформаций силикатного сростка составляет доли секунды, поэтому коэффициент Φ в любой момент развития и деформирования структуры практически равен 0,5 (при принятом соотношении модулей упругости сухого и водонасыщенного силикатного сростка – 0,5).

Лишь в течение короткого начального периода гидратации, когда модуль упругости кристаллического сростка пренебрежительно мал, коэффициент Φ имеет значение, отличное от 0,5 (рис. 14). И даже в этот период время запаздывания упругих деформаций силикатного сростка настолько мало (порядка 10^{-20} с), что общая деформация цепи Кельвина практически равна мгновенно упругой (точнее, сумме мгновенно упругих деформаций сухой и водонасыщенной частей силикатного сростка):

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E_{hom}} + \frac{\sigma}{2E_{hom}} = 1,5\epsilon_e. \quad (46)$$

Из анализа деформативных характеристик расширяющейся цементной системы с применением модели Кельвина, следует важный, на наш взгляд, вывод:

вязкопластические свойства компонентов цементного камня (в частности, геля CSH и жидкой фазы) не оказывают существенного влияния на нелинейный характер развития собственных деформаций на раннем этапе твердения.

Становится очевидным, что главная причина нелинейности собственных деформаций цементного камня состоит в механизме роста структуры – ее периодическом разрушении и самовосстановлении. Именно разрушение упругих (!) внутренних связей, а не присутствие в составе структуры вязких (или пластических) элементов, является причиной релаксации внутренних напряжений, которые, по мере развития структуры, непрерывно перераспределяются среди новообразований и прочих ее компонентов, работающих, еще раз отметим, практически в упругой стадии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многочисленные экспериментальные методы исследования состава, структуры и свойств цементного камня и бетона сыграли важную роль в формировании представлений об изучаемом материале. Однако приобретаемые эмпирические знания, закладываемые в основу так называемой теории бетона, очень редко приводились, преобразовывались к разряду действительно теоретических сведений, оставаясь, как правило, в изначально полученном виде – в виде прямой констатации фактов (результатов эксперимента). Такая тенденция наблюдается и сегодня, более того, с развитием современных технологий исследования и популяризацией методов статистической обработки эмпирический подход приобрел второе дыхание. Очередной виток в истории бетоноведения характеризуется появлением огромного количества новых материалов и добавок, рецептура которых, принципы получения скрываются, как правило, под универсальным лейблом «know-how».

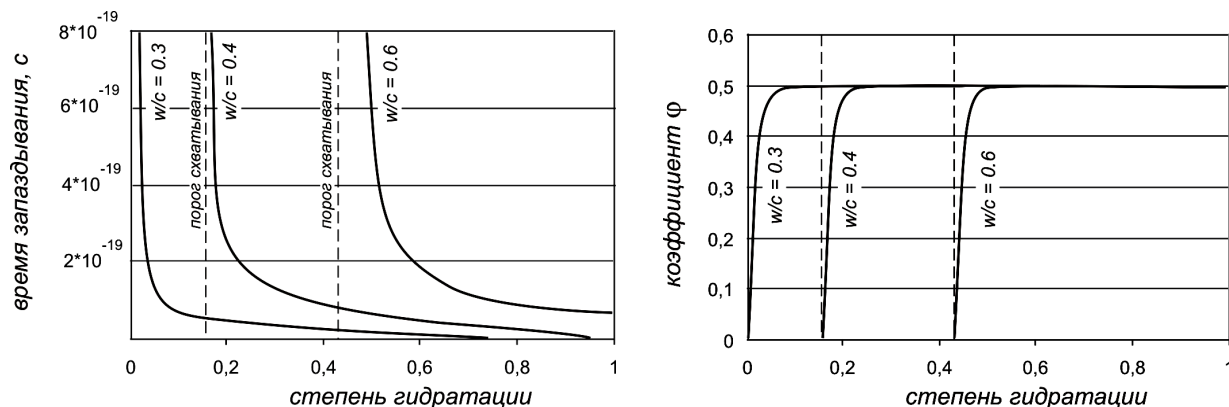


Рис. 14. Изменение времени запаздывания τ_{η} и коэффициента Φ в зависимости от степени гидратации при различных водоцементных отношениях.

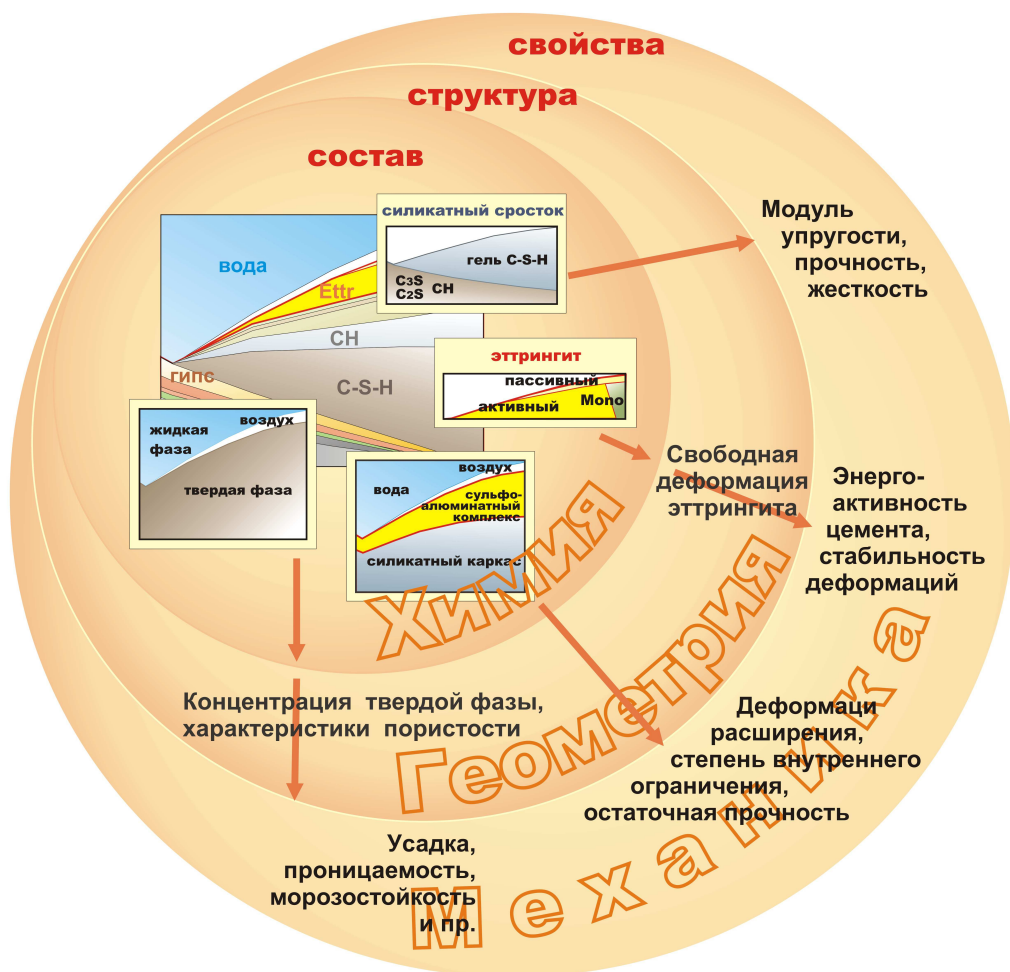


Рис. 15. Структура комплексного моделирования, роль диаграммы фазовых переходов в прогнозировании свойств твердеющей цементной системы.

При этом наиболее яркие работы И.И. Сычева, К.Г. Красильникова, Л.В. Никитиной, Н.Н. Скоблинской, И.Н. Ахвердова, В.Б. Ратинова, Т.И. Розенберг и др. [17, 21-23] исследователей, сделавших первые попытки привлечь к изучению цементов и бетонов фундаментальные науки, оказались на втором плане. Только в последние годы, в процессе развития новых подходов к исследованию состава, структуры и характеристик цементного камня и бетона, фундаментальные науки вновь оказались востребованными.

В свете новых подходов многие из известных понятий так же звучат по-новому. Так, привычная нам формулировка «состав – структура – свойства» на языке комплексного моделирования может быть представлена связкой «химия – геометрия – механика».

Химическое моделирование направлено на выяснение *состава* материала. Геометрия помогает выяснить линейные и пространственные характеристики *структуры* (дисперсность, пористость). Механика, при всем многообразии своих подразделов (механика жидкости и газа, композитных материалов, механика разрушения и пр.), позволяет прогнозировать искомые *свойства* материала, рис. 15.

Следует отметить, что моделирование цементных систем сегодня находится лишь на начальном этапе. И, как видно, химические аспекты твердения играют базовую роль в прогнозировании физико-механических характеристик цементного камня, поэтому успех дальнейшего комплексного моделирования его структуры и свойств во многом определяется адекватностью химической модели формирующейся цементной системы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Atkins, M., Glasser, F., Kindness, A., Bennett, D., Dawes, A., and Read, D., 1991a, "A Thermodynamic Model for Blended Cements," DoE Report No.: DoE/HMIP/RR/92/005.
2. Bentz D.P.. Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development, *J. Am. Ceram Soc.*, 80 [1] 3-21 (1997).
3. Bernard O., Ulm Fr.-J., Lemarchand E.. A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials. *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 1293-1309.
4. Bollmann Katrin. Ettringitbildung in nicht wärmebehandelten Betonen. DISS. zur Erlangung des akademischen Grades. *Dokt.-Ing.*/31. Mai 2000.
5. Constantiner D., Farrington S. A.. Review of the Thermodynamic Stability of Ettringite Cement, *Concrete and Aggregates*, CCAGDP, No.1, June 1999.
6. Constantinides G., F.-J. Ulm, The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: results from nanoindentation and micromechanical modeling, *Cement and Concrete Research*.
7. Damidot, D. and Glasser, F. P., 1993, "Thermodynamic Investigation of the CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O System at 25°C and the Influence of Na₂O," *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, pp. 221-238.
8. Lea, F. M., 1970, *The Chemistry of Cement and Concrete*, Third ed., pp. 222-237.

9. Reardon, E. J., 1990, "An Ion Interaction Model for the Determination of Chemical Equilibria in Cement/Water Systems," *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, pp. 175–192.
10. Scrivener, K. L. and Lewis, M., 1997, "A Microstructural and Microanalytical Study of Heat Cured Mortars and Delayed Ettringite Formation," *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cements*, Paper 4iv061.
11. Turriziani, R., 1964, in *The Chemistry of Cements*, pp. 260–277.
12. Zhang, F., Zhou, Z., and Lou, Z., 1980, "Solubility Product and Stability of Ettringite," *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cements*, pp. II-88-II-93.
13. Бутт Б.М. и др. Технология вяжущих веществ. – Москва: В. школа, 1965 г.
14. Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н. Кинетика и энергетический баланс в механохимических превращениях. *Физика твердого тела*, 2005, том 47, вып. 5
15. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. – Москва: Стройиздат, 1986 – 464 с.
16. Волженский А.В. Характер и роль изменений в объемах фаз при твердении вяжущих и бетонов// Бетон и железобетон.– 1969.– №3.–С. 16-20.
17. Т.В. Кузнецова, Й.Талабер. Глиноземистый цемент. – Москва: Стройиздат, 1986 – 464 с.
18. Михайлов В.В., Литвер С.Л. Расширяющийся и напрягающий цементы и самоупроченные железобетонные конструкции. – М.: Стройиздат, 1974.– 312 с.
19. Тур. В.В., Филимонова Н.В. Обобщенная модель собственных деформаций расширяющейся цементной системы / Строительная наука и техника. №1. – Мн., 2006.
20. Шейкин А.Е. Природа усадочных деформаций бетона и их влияние на трещиностойкость железобетонных конструкций// Структура, прочность и деформация бетона/ Материалы координационного совещания. Под ред. С.В. Александровского и А.Е. Десова. – М.: НИИЖБ, 1972.
21. Красильников К.Г., Никитина Л.В. Природа объемных деформаций при твердении расширяющихся цементов// Физико-химические исследования цементного камня и бетона: Сб. тр./ Под ред. А.Е. Десова.– Москва: Стройиздат, 1972.– С. 4–20.
22. Красильников К.Г., Никитина Л.В., Скоблинская Н.Н. Физико-химия собственных деформаций цементного камня. – Москва: Стройиздат, 1980 – 256 с.
23. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. – Москва: Стройиздат, 1981. – 464 с.
24. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1989.– 188 с.
25. Разработка научных принципов создания полифункционального модификатора структуры бетона на базе эффективных суперпластификаторов и расширяющихся вяжущих веществ // Отчет о НИР, рег.№ 20023014. БГТУ – 2005 г.
26. K. Maekawa, T. Ishida, T. Kishi. Multi-scale Modeling of Concrete Performance. Integrated Material and Structural Mechanics. *Journal of Advanced Concrete Technology Vol.1, No.2, July 2003*
27. Ishida, T., Chaube, R.P., Kishi, T., and Maekawa, K.: Micro-physical approach to coupled autogenous and drying shrinkage of concrete, *Concrete Library of JSCE*, No.33, pp. 71-81,1999.
28. Tetsuya Ishida, Koichi Maekawa. An integrated computational system for mass/energy generation, transport and mechanics of materials and structures//*Translation from Proceedings of JSCE, No.627/V-44, August 1999*
29. Ржаницын А.Р. Теория ползучести. М. – Стройиздат, 1968, 418 с.
30. P. Acker, Micromechanical analysis of creep and shrinkage mechanisms, in: F.-J. Ulm, Z.P. Bazant, W.H. Wittmann. Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and other Quasi-Brittle Materials, *Elsivier, Oxford, UK, 2001, pp.15-25*
31. Чистов Ю.Д. Научные и философские аспекты строительного материаловедения // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, №1. – 2006. – с.78-80.
32. Филимонова Н.В. Теоретические предпосылки к моделированию структуры цементного камня на основе расширяющихся цементов// Вестник БГТУ. Архитектура и строительство. – 2004. – №1
33. Тур В.В. Экспериментально-теоретические основы предварительного напряжения конструкций при применении напрягающего бетона.– Брест: Изд. БПИ, 1998. – 246 с.

УДК 539.4.015

Холодарь Б.Г.

СВЯЗЬ ДОЛГОВЕЧНОСТИ МАТЕРИАЛА С УРОВНЕМ ЕГО ИСХОДНОЙ ПОВРЕЖДЕННОСТИ

При проведении испытаний различных материалов на долговечность отмечается значительный разброс результатов. В зависимости от материала, уровня и характера нагружения разброс долговечности может достигать нескольких десятичных порядков [1, 2]. Определенную роль в этом играют условия проведения эксперимента, но основной причиной разброса является наличие исходной поврежденности структуры материала и вероятностный характер ее распределения по объему.

Формально связь долговечности образца с уровнем исходной поврежденности и напряженным состоянием можно проанализировать с помощью соответствующего кинетического уравнения развития поврежденности. В качестве меры поврежденности в точке тела может быть использована некоторая непрерывным образом распределенная по объему образца скалярная величина $0 \leq \omega \leq 1$, которую в общем слу-

чае можно представить как сумму гидростатической ω_g и девиаторной (сдвиговой) ω_d компонент, а каждую из них в свою очередь как сумму мгновенно-обратимой, необратимой и запаздывающе-обратимой составляющих, изменение которых во времени подчиняется соответствующим кинетическим уравнениям [3]:

$$\begin{aligned} \omega &= \omega_g + \omega_d, \\ \dot{\omega}_g &= A_g \dot{\sigma}_0(\omega) + v_g (1 - \omega) e^{\gamma_g \sigma_0(\omega)} + v_g^* \omega e^{\alpha_g^* \sigma_0(\omega)}, \\ \dot{\omega}_d &= A_d \dot{\sigma}_i(\omega) + v_d (1 - \omega) e^{\gamma_{dg} \sigma_0(\omega) + \gamma_{dd} \sigma_i(\omega)} + \\ &+ v_d^* \omega e^{\alpha_{dg}^* \sigma_0(\omega) + \alpha_{dd}^* \sigma_i(\omega)}, \end{aligned} \quad (1)$$

Холодарь Борис Григорьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры сопротивления материалов и теоретической механики Брестского государственного технического университета. Беларусь, БГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.