

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ В ПОРОВОЙ СРЕДЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПРИ ЕГО «ВНУТРЕННЕМ УВЛАЖНЕНИИ»**Кравченко В.В.**

Введение. Развитие технологии бетона долгое время осуществлялось, главным образом, по пути получения все более высокой прочности бетона на сжатие. Выражением нового взгляда на свойства бетонов является изменение терминологии, когда повсеместно в технической литературе начали применять термин «высококачественный бетон» (общепринятое обозначение в мировой практике НРС – High Performance Concrete).

Термин «высококачественный бетон» явился следствием необходимости придания бетону специальных конструктивно-технологических свойств, которые, как правило, не учитывались при проектировании составов традиционных бетонов.

К таким свойствам высококачественного бетона относятся показатели долговечности, проницаемости, плотности, удобоукладываемости и ряд других свойств, в отличие от традиционных бетонов, где ключевым требованием было обеспечение прочностных характеристик.

Основными отличительными признаками высококачественных бетонов, по сравнению с традиционными бетонами, являются:

- повышенная прочность при сжатии (примерно от 60 МПа и более);
- низкое водоцементное отношение (примерно от 0,35 и менее);
- низкая проницаемость.

Вышеперечисленные свойства делают такие бетоны незаменимыми при изготовлении изделий и конструкций, эксплуатируемых в условиях, где ключевым вопросом является обеспечение долговечности.

К сожалению, наряду с преимуществами, у бетонов данной группы имеются и существенные недостатки. В первую очередь это – появление микротрещин в структуре твердеющего бетона, особенно в раннем возрасте. Причиной возникновения микротрещин является возникновение и развитие в твердеющей структуре бетона аутогенной усадки.

Несколько десятков лет назад многим исследователям этот факт показался бы, по меньшей мере, странным, поскольку плотная структура бетона с незначительной открытой капиллярной пористостью является надежной защитой от потерь влаги в окружающую среду и развития деформаций физической усадки.

Однако, комплексная оценка процессов структурообразования цементного камня, позволила выявить еще одну причину развития усадочных деформаций – при низком водоцементном отношении количества свободной воды в твердеющей структуре цементного камня недостаточно для полной гидратации цемента.

Уже в начальный период твердения значительная ее часть переходит в химически связанное состояние, а в обезвоженных порах возникает капиллярное давление – основная предполагаемая причина возникновения деформаций аутогенной усадки.

Таким образом, в конструкциях, изготавливаемых из высококачественных бетонов, на смену физической усадке пришли деформации, обусловленные процессом «самовысыхания» структуры – деформации аутогенной усадки.

Механизм возникновения аутогенной усадки. В настоящее время в исследовательском сообществе существует предположение о трех основных причинах, вызывающих деформацию аутогенной усадки в цементном камне:

- возникновение и развитие капиллярного давления в порах цементного камня;
- изменение поверхностной энергии частиц твердой фазы цементного камня;
- изменение расклинивающего давления адсорбированной воды, находящейся между частицами твердой фазы цементного камня.

Возникновение и развитие капиллярного давления обусловлено появлением криволинейных менисков на границе раздела жидкой и газообразной фаз в поровой среде цементного камня. Процесс образования менисков является следствием возникновения газообразной фазы в поровой среде цементного камня, основной причиной которой является химическая усадка, которая возникает в процессе гидратации цемента.

Капиллярное давление, возникающее в капиллярных порах, определяется как разница давлений над и под искривленной поверхностью мениска:

$$p_c = p_g - p_w \quad (1)$$

где p_c – капиллярное давление, возникающее в поровой среде;

p_g – давление газообразной фазы в поровой среде;

p_w – давление жидкой фазы в поровой среде.

Если поверхность стенок капилляра смачивает вода, это обуславливает образование вогнутой поверхности менисков, которые вызывают отрицательное гидростатическое давление в поровой жидкости, так как у поверхности такого мениска давление внутри жидкости меньше, чем давление газа над поверхностью жидкости.

Поэтому в поровой жидкости будут действовать растягивающие напряжения, обусловленные силами поверхностного натяжения воды на границе раздела фаз «жидкость – газ», которые будут уравниваться действием сжимающих напряжений в твердой фазе цементного камня [1].

Действие сжимающих напряжений приводит к всестороннему обжатию твердой фазы цементного камня и уменьшению его первоначального объема, т.е. к возникновению усадочных деформаций.

Капиллярное давление может быть определено на основании закона Лапласа:

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

$$r_m = r_c - \delta_{ads}, \quad (3)$$

где p_c – капиллярное давление, действующее в поровой среде;

γ_{12} – поверхностное натяжение воды на границе раздела фаз «жидкость – газ»;

r_m – радиус мениска;

ϑ – краевой угол смачивания;

r_c – радиус капилляра с мениском;

δ_{ads} – толщина слоя адсорбированной воды на поверхности капилляра.

Изменение толщины слоя воды, адсорбированной на поверхности стенок капилляра приводит к изменению поверхностной энергии частиц твердой фазы цементного камня.

Процесс адсорбции молекул воды на поверхности частиц твердой фазы приводит к увеличению их поверхностной энергии и возникновению деформации расширения, в то время как десорбция молекул воды соответственно приводит к уменьшению поверхностной энергии и возникновению усадочной деформации цементного камня [2].

На изменение поверхностной энергии частиц твердой фазы оказывают влияние только три первых слоя молекул адсорбированной воды. Наружные слои молекул адсорбированной воды связаны с поверхностью частиц относительно слабыми силами, и на изменение поверхностной энергии не оказывают практически никакого влияния [3].

В работе [4] предложено учитывать изменение поверхностной энергии частиц твердой фазы цементного камня на границе раздела фаз «твердое тело – жидкость» и «твердое тело – газ» через дополнительное давление, возникающее в поровой среде цементного камня, которое в свою очередь зависит от капиллярного давления, действующего в его поровой среде:

$$p_U = \int_{S_{w,p}}^1 p_c \cdot dS, \quad (4)$$

где p_U – давление, возникающее в поровой среде при изменении поверхностной энергии частиц твердой фазы цементного камня;

$S_{w,p}$ – степень насыщения пор влагой.

В классическом определении расклинивающее давление – это избыточное давление в тонком слое воды или газа, разделяющем две фазы тела.

Проявление расклинивающего давления в поровой среде цементного камня наблюдается там, где расстояние между поверхностями частиц твердой фазы меньше чем в два раза общей толщины слоя воды, адсорбированной на их поверхностях [3].

Такая область пор цементного камня по данным [2] называется областью затрудненной адсорбции.

По данным [5] расклинивающее давление адсорбированной воды между частицами твердой фазы – результат взаимодействия молекулярных Ван-дер-Ваальсовых сил, электростатических сил двойного электрического слоя и структурных сил, которые иногда называют «гидратационными» силами.

По гипотезам, указанным в работах [2] и [6], потребление свободной воды в процессе гидратации происходит из капиллярных пор. Для того, чтобы было обеспечено термодинамическое равновесие внутри поровой структуры цементного камня, молекулы воды, адсорбированной на стенках капилляров, распределяются в капиллярной жидкости, а молекулы адсорбированной воды, находящейся в области затрудненной адсорбции, соответственно адсорбируются в зонах свободной адсорбции на стенках капилляров.

Этот процесс диффузии воды в конечном итоге уменьшает не только значение расклинивающего давления адсорбированной воды, находящейся в области затрудненной адсорбции, но также область его действия между частицами твердой фазы, что приводит к сокращению расстояния между частицами твердой фазы, т.е. приводит к возникновению усадочных деформаций.

В работе [7] значение расклинивающего давления в поровой среде цементного камня предложено оценивать по следующей зависимости:

$$p_{\pi} = p_{\pi,0} \cdot \exp \left[-\frac{2 \cdot \delta_{ads}}{\lambda} \right], \quad (5)$$

p_{π} – расклинивающее давление;

$p_{\pi,0}$ – номинальное расклинивающее давление, которое определяется экспериментально, по данным [7] принимается равным 4500 МПа.

λ – расстояние между частицами твердой фазы цементного камня, при котором проявляется наибольшее действие расклинивающего давления, по данным [7] принимается равным 0,95 нм.

Как видно зависимости (2), (4) и (5) являются функциями двух основных аргументов – радиуса капилляра с мениском r_c и толщины слоя воды, адсорбированной на поверхности стенок капилляров δ_{ads} .

На основании положений классической теории термодинамики используя физические законы Рауля и Кельвина, можно получить уравнение для определения радиуса мениска [4, 8]:

$$\ln \left(\frac{RH}{a_w} \right) = -\frac{2 \cdot \gamma_{12} \cdot M_w}{r_m \cdot \rho_w \cdot R \cdot T}, \quad (6)$$

где RH – относительная влажность поровой среды цементного камня;

a_w – активность воды в поровом растворе;

M_w – молярная масса воды;

ρ_w – плотность воды;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура в поровой среде цементного камня.

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

Для определения толщины слоя адсорбированной воды, как функции относительной влажности поровой среды, может быть принята зависимость, предложенная в работе [9], которая выведена на основе положений теории полимолекулярной адсорбции:

$$\delta_{ads} = \frac{5,25 \cdot 10^{-9} \cdot RH}{\left(1 - \frac{RH}{RH_{S_{w,p}=1}}\right) \cdot \left(1 - \frac{RH}{RH_{S_{w,p}=1}} + 15 \cdot RH\right)}, \quad (7)$$

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

В практических расчетах величину относительной влажности, соответствующей полностью насыщенным влагой порам, можно принять равной 100%.

Анализируя совместно зависимости (2)-(7), можно сделать вывод, что основным фактором, оказывающим влияние на указанные механизмы возникновения аутогенной усадки является значение относительной влажности в поровой среде цементного камня, уменьшение значения которой приводит к увеличению значения каждой ранее рассмотренной компоненты давления, действующего в поровой среде, что в свою очередь соответственно приводит к увеличению значения аутогенной усадки.

По данным исследований развитие химической усадки в цементном камне сопровождается постепенным уменьшением относительной влажности в его поровой структуре [3, 10]. Процесс постепенного уменьшения относительной влажности в поровой структуре принято называть «самовысыханием» структуры цементного камня (англ. – self-dessication).

В итоге аутогенную усадку можно охарактеризовать как объемную деформацию изолированной цементной композитной системы, возникающую вследствие процесса «самовысыхания» ее структуры и обусловленную возникновением и развитием химической усадки.

Концепция «внутреннего увлажнения». Для уменьшения деформации аутогенной усадки в технологии бетона в настоящее время активно применяется концепция «внутреннего увлажнения» (англ. – internal curing).

В соответствии с терминологией ACI Committee 308 под «внутренним увлажнением» подразумевается процесс, при котором гидратация цемента происходит с участием дополнительной воды, доступной для реакций гидратации, но не являющейся частью воды затворения [11].

В рамках концепции «внутреннего увлажнения» требуемое количество дополнительной воды резервируется в специальном компоненте, который служит в качестве так называемого «увлажняющего агента».

При изготовлении бетонной смеси «увлажняющий агент» распределяется в ее структуре, создавая таким образом внутренний источник воды, которая затем в процессе твердения бетона активно мигрирует в его поровую среду, заполняя водой образующиеся обезвоженные поры.

В качестве «увлажняющего агента» в настоящее время применяются:

– мелкие фракции природных или искусственных легких пористых заполнителей с требуемыми сорбционными свойствами;

– адсорбирующие полимеры, выпускаемые под различными торговыми марками.

Дополнительная вода, зарезервированная в «увлажняющем агенте», мигрируя и заполняя образующиеся обезвоженные поры в цементном камне, приводит к увеличению значения относительной влажности в поровой среде цементного камня в процессе твердения, по сравнению со значением относительной влажности в его поровой среде без применения «увлажняющего агента», что в свою очередь приводит к уменьшению значения аутогенной усадки.

Геометрическая модель поровой структуры цементного камня. В основе принятой геометрической модели пор лежат положения о строении поровой структуры цементного камня, представленные в работах К. Маекава [и др.] [12].

Модель К. Маекава [и др.] предлагает рассматривать общую пористость цементного камня как сумму объемов капиллярных пор, пор геля и межслоевых пор геля, которая в виде математической зависимости определяется следующим образом:

$$\phi_t = \phi_c + \phi_g + \phi_r, \quad (8)$$

где ϕ_t , ϕ_c , ϕ_g , ϕ_r – соответственно относительный объем общей, капиллярной, гелевой и межслоевой пористости в цементной матрице.

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

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

$$V_i = 1 - \exp[-B_i \cdot r]; \quad (9)$$

$$dV_i = B_i \cdot r \cdot \exp[-B_i \cdot r] \cdot d \ln r, \quad (10)$$

где V_i – объемная доля пористости, ограниченная заданным размером пор, [-];

B_i – параметр распределения пористости;

r – размер (радиус) пор.

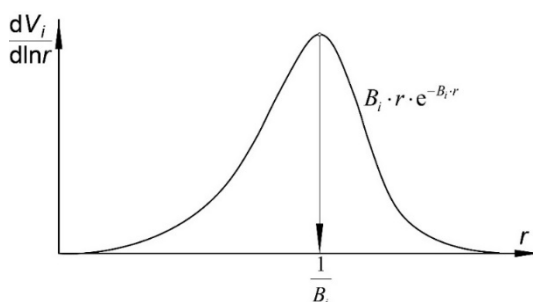


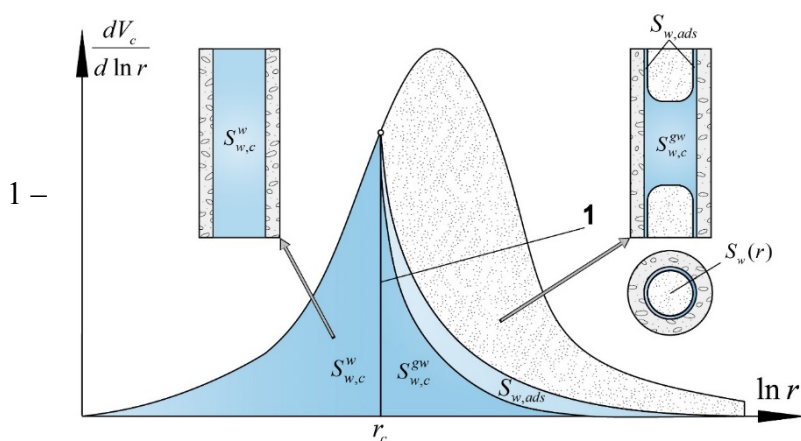
Рисунок 1. Вид функции дифференциального распределения пор в модели К. Маекава [и др.]

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

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

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

Для выполнения условия термодинамического равновесия в поровой структуре цементного камня в произвольный момент времени все поры размером (радиусом) меньше чем r_c будут полностью заполнены свободной водой, остальная часть объема пор будет заполнена свободной, адсорбированной водой и газом [12] (рис. 3).



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

граница раздела фаз «жидкость – газ»

Рисунок 2. Распределение воды в поровом пространстве цементного камня

Степень насыщения капиллярных пор влагой исходя из условия термодинамического равновесия в поровой

структуре, определяется по следующей зависимости:

$$S_{w,p} = S_{w,c}^w + S_{w,c}^{gw} + S_{w,ads}, \quad (11)$$

где $S_{w,c}^w$ – объемная доля поровой влаги, полностью заполняющей капиллярные поры;

$S_{w,c}^{gw}$ – объемная доля поровой влаги, частично заполняющей капиллярные

$S_{w,ads}$ – объемная доля поровой влаги, адсорбированной на стенках капилляров.

Объемную долю поровой влаги, полностью заполняющей капиллярные поры, можно определить исходя из дифференциальной функции распределения капиллярной пористости [12]:

$$S_{w,c}^w = \int_0^{r_c} \frac{dV_c}{d \ln r} \cdot d \ln r = \int_0^{r_c} dV_c, \quad (12)$$

где r_c – радиус капилляра с мениском;

$\frac{dV_c}{d \ln r}$ – дифференциальная функция распределения капиллярной пористости.

Объемная доля поровой влаги, частично заполняющей капиллярные поры, по данным [12] может быть определена в зависимости от объемной доли, полностью заполняющей капиллярные поры:

$$S_{w,c}^{gw} = -S_{w,c}^w \cdot \ln(S_{w,c}^w). \quad (13)$$

В свою очередь объемная доля поровой влаги, адсорбированной на стенках капилляров, по данным [12] определяется в зависимости от степени заполнения влагой обезвоженных пор:

$$S_{w,ads} = \int_{r_c}^{\infty} S_w(r) \cdot dV_c, \quad (14)$$

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

Степень заполнения влагой обезвоженных капиллярных пор определяется по следующей зависимости [12]:

$$S_w(r) = 1 - \left(\frac{r - \delta_{ads}}{r} \right)^2 \approx \frac{2 \cdot \delta_{ads}}{r}, \quad (15)$$

где r – радиус единичной обезвоженной поры.

После подстановки (15) в (14) зависимость для определения значения $S_{w,ads}$ примет следующий вид:

$$S_{w,ads} = 2 \cdot \delta_{ads} \cdot \int_{r_c}^{\infty} \frac{dV_c}{r}. \quad (16)$$

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

$$S_{w,p} = \frac{(V_{w,c} + V_{w,ads}) + V_{w,ic}}{\phi_c}, \quad (17)$$

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

$V_{w,ads}$ – относительный объем адсорбированной воды в цементной матрице;

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

В произвольный момент времени относительный объем капиллярной пористости можно определить исходя из объемов фаз, заполняющих поровую структуру цементного камня – свободной, адсорбированной воды и газа (рис. 2):

$$\phi_c = V_{w,c} + V_{w,ads} + V_g, \quad (18)$$

где V_g – относительный объем газообразной фазы в цементной матрице.

В произвольный момент времени суммарный объем свободной и адсорбированной воды, можно определить исходя из баланса объемов воды, находящейся в цементной матрице:

$$V_{w,c} + V_{w,ads} = V_{w,0} - V_{w,ne} - V_{w,g}, \quad (19)$$

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

$V_{w,ne}$ – относительный объем химически связанной воды в цементной матрице;

$V_{w,g}$ – относительный объем воды цементного геля в цементной матрице.

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

$$\phi_c = (V_{w,0} - V_{w,ne} - V_{w,g}) + \varepsilon_{ch}, \quad (20)$$

где ε_{ch} – относительный объем химической усадки в цементной матрице.

Поочередно подставляем (12) в (13), затем (12), (13), (16) в (11), после чего из (19) и (20) получаем выражение $V_{w,c} + V_{w,ads} = \phi_c - \varepsilon_{ch}$, которое подставляем в (17), в результате чего окончательно получим следующее уравнение термодинамического равновесия в поровой среде цементного камня:

$$\left(\int_0^{r_c} dV_c \right) \cdot \left(1 - \ln \left(\int_0^{r_c} dV_c \right) \right) + 2 \cdot \delta_{ads} \cdot \int_{r_c}^{\infty} \frac{dV_c}{r} = 1 - \frac{\varepsilon_{ch} - V_{w,ic}}{\phi_c}. \quad (21)$$

Уравнение (21), совместно с зависимостями (6) и (7) образуют систему уравнений для определения необходимых параметров термодинамического состояния в поровой среде цементного камня.

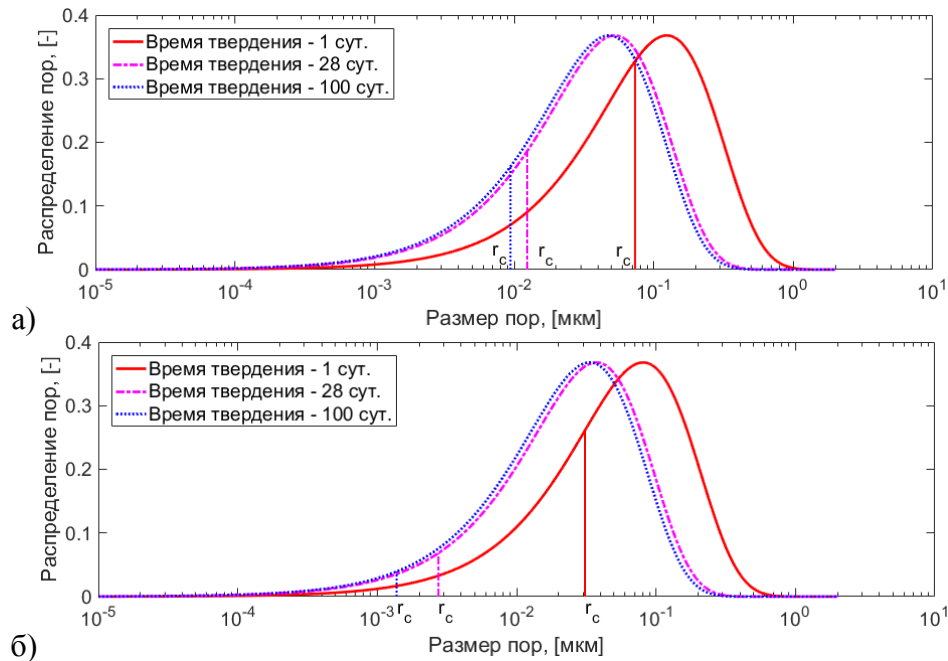


Рисунок 4. Изменение размера капилляра с мениском в поровой структуре цементного камня при $W/C=0,4$ (а) и $W/C=0,25$ (б) (определено по исходным данным [13])

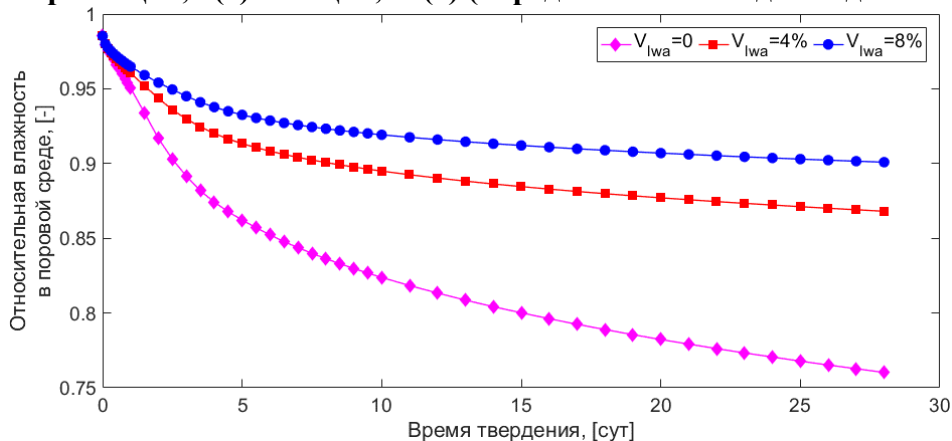


Рисунок 5. Изменение относительной влажности в поровой среде цементного камня при следующих параметрах: В/Ц=0,3 и относительном объеме предварительно насыщенного пористого заполнителя V_{lwa} (определено по исходным данным [20])

Заключение. Рассмотрены основные положения по моделированию параметров термодинамического состояния поровой среды цементного камня в процессе гидратации, с учетом применения концепции «внутреннего увлажнения» структуры цементного камня.

Полученные при моделировании параметры в дальнейшем могут быть использованы при разработке модели для прогнозирования деформативных характеристик цементных композитных систем, содержащих предварительно насыщенный пористый заполнитель, в рамках концепции «внутреннего увлажнения».

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Powers, T.C. Mechanisms of shrinkage and reversible creep of hardening cement paste / T.C. Powers // Structure of Concrete and Its Behaviour Under Load: Proceedings of an International Conference, London, September 1965 / Cement and Concrete Association. – London, 1965. – P. 319-344.
2. Powers, T.C. The thermodynamics of volume change and creep / T.C. Powers // Matériaux et Construction. – 1968. – Vol. 1, iss. 6. – P. 487-507.
3. Lura P. Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms / P. Lura, O.M. Jensen, K. Van Breugel // Cement and Concrete Research. – 2003. – Vol. 33, iss. 2. – P. 223-232.
4. Coussy, O. The equivalent pore pressure and the swelling and shrinkage of cement-based materials / O. Coussy, P. Dangla, T. Lassabatère, V. Baroghel-Bouny // Materials and Structures. – 2004. – Vol. 37, iss. 1. – P. 15-20.
5. Ferraris, C.F. Shrinkage mechanisms of hardened cement paste / C.F. Ferraris, F.H. Wittmann // Cement and Concrete Research. – 1987. – Vol. 17, iss. 3. – P. 453-464.
6. Wittmann, F.H. Interaction of Hardened Cement Paste and Water / F.H. Wittmann // Journal of the American Ceramic Society. – 1973. – Vol. 56, iss. 8. – P. 409-415.
7. Maruyama, I. Origin of Drying Shrinkage of Hardened Cement Paste: Hydration Pressure / I. Maruyama // Journal of Advanced Concrete Technology. – 2010. – Vol. 8, iss. 2. - P. 187-200.
8. Grasley, Z.C. Desiccation shrinkage of cementitious materials as an aging, poroviscoelastic response / Z.C. Grasley, C.K. Leung // Cement and Concrete Research. – 2011. – Vol. 41, iss. 1. – P. 77-89.
9. Hillerborg, A. A modified absorption theory / A. Hillerborg // Cement and Concrete Research. – 1985. – Vol. 15, iss. 5. – P. 809-816.
10. Jensen O.M. Autogenous deformation and change of the relative humidity in silica fume modified cement paste, / O.M. Jensen, P.F. Hansen // ACI Materials Journal. – 1996. – Vol. 93, iss. 6. – P. 539-543.
11. Report on Internally Cured Concrete Using Prewetted Absorptive Light-weight Aggregate: ACI Committee 308/ American Concrete Institute. – ACI, 2013. – 12 P. – ACI (308-213) R-13.
12. Maekawa, K. Multi-Scale Modeling of Structural Concrete / K. Maekawa, T. Ishida, T. Kishi. – New York; London: CRC Press, 2008. – 658 P.