

УДК 691.32

Сопов В.П., канд. техн. наук, профессор,

Харьковский национальный университет строительства и архитектуры;

Шаповаленко М.В., зам. директора по вопросам строительства, ОАО «Укртелеком», г. Харьков

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ – ОСНОВА СОЗДАНИЯ ВИРТУАЛЬНЫХ БЕТОНОВ

Предпосылкой к созданию лабораторий виртуальных бетонов в Америке и Европе послужило развитие технологии современных бетонов, принятие оперативных решений по изменению составов бетонов, широкое применение химических и минеральных добавок и, как следствие этого, увеличение числа компонентов бетона [1–4].

Тенденции развития технологии современных бетонов направлены на упрочнение их структуры за счет повышения дисперсности компонентов, использования заполнителей с правильной геометрической формой, тонкодисперсных минеральных добавок, синтезированных химических добавок нового поколения, а также применение различных видов фибры в качестве армирования.

Большинство методов исследования, позволяющих получать достоверные свойства бетона, связаны с длительными лабораторными испытаниями. Современные технологии производства бетонных работ требуют принятия решений в сжатые временные сроки. Это обусловлено изменением температурно-влажностных условий, качества и вида компонентов и многими другими факторами.

Стремительное развитие современных компьютерных технологий во всех отраслях науки стало связующим звеном между теорией и практикой и открыло широкие возможности в применении классических принципов и понятий на качественно новом уровне. Синтез прочности цементного камня, оценка его проницаемости, оптимизация гранулометрического состава цемента и заполнителей, исследование работы бетона под нагрузкой – все эти операции сегодня осуществимы за пределами строительных лабораторий с куда более высокой скоростью, количеством вариаций и точностью прогнозирования. Разумеется,

компьютерное моделирование не исключает работу с реальными материалами, но облегчает её в значительной степени.

Почти все свойства бетона существенно зависят от взаимодействия цементного камня с водой, которое происходит в поровом пространстве. Взаимодействие внутренней поверхности пор гидросиликатов кальция с молекулами воды до сих пор четко не выявлено. По этому поводу существуют взаимоисключающие мнения [5–7]. Для описания микроструктуры цементного камня и взаимодействия с водой был разработан целый ряд моделей – Т. Пауэрса, Р. Фельдмана, П. Дж. Середы и др. Модели отличаются преимущественно классификацией воды в цементном камне и различным влиянием, приписываемым слоям воды, на некоторые свойства камня или на их поведение.

Модели основываются на различном взгляде на состояние межслоевой воды. Различия в классификации воды наталкиваются не только на определения и обычную терминологию, но и количественно отражаются на некоторых свойствах цементного камня. Ключевым вопросом является состояние воды в гидросиликатах: является ли она только адсорбированной или присутствует и межплоскостная вода.

Первая попытка моделирования микроструктуры гидросиликатов кальция была предпринята Т. Пауэрсом и Т. Браунярдом [8]. Они предположили, что гидросиликатный гель образуется в местах расположения цементных зерен и не заполняет все пространство между исходными границами зерен. Для простоты и удобства рассуждений они представили частицы геля в форме шаров диаметром 10 нм разделенных пленкой воды толщиной 0,6 нм. Позднее, электронномикроскопические фотографии подтвердили, что частицы геля действительно шаровидны. Вода рас-

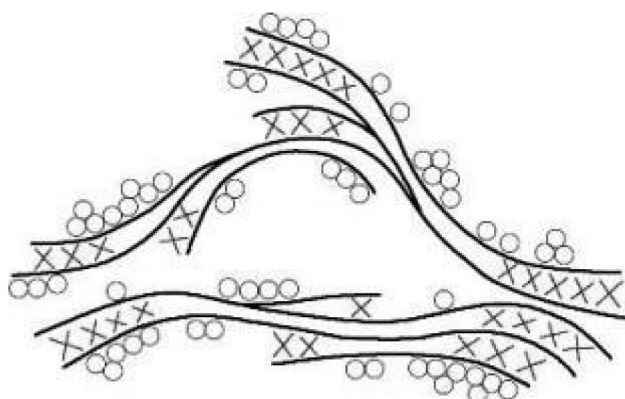


Рис. 1. Модель Фельдмана-Середы



Рис. 2. Модель микроструктуры C-S-H по Х.М. Дженнингу [91]

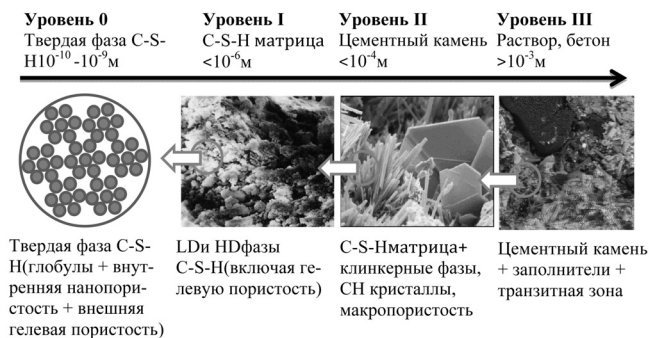


Рис. 3. Многоуровневая гетерогенная микроструктура бетона [14–15]

смагивалась в модели только в качестве адсорбированной. По их предположению C-S-H гель состоит из тонких пластинок или фольги, содержащих два или три структурных слоя толщиной около 1 нм.

С. Брунауэр с соавторами [9] на основании проведенных исследований установили, что C-S-H в портландцементе с низкой пористостью подобен тобермориту с четырьмя структурными слоями.

Р. Фельдман и П. Середя [10], основываясь на предположении Дж. Л. Калоусека [11] о наличии в составе гидросиликатов кальция части межплоскостной воды и результатах исследований Дж. Бернала [12], предложили свою модель (рис. 1). Разработка модели основывалась на учете химической природы поверхности для нахождения критериев отличия химически и физически связанной воды. Их модель также предполагала тоберморитоподобную структуру гидросиликатного геля. По их мнению, основная часть воды в геле C-S-H не может рассматриваться как часть твердой фазы, так как модуль Юнга не изменяется при обычном высушивании, но заметно уменьшается при D-высушивании.

Мюнхенская модель Ф.Х. Виттмана [13] основана

на некоторых понятиях коллоидной науки, в частности на идее расклинивающего давления, которое развивается в межслоевом пространстве и, как следствие, препятствует адсорбции. Пространство прослойки составляет менее десяти молекул воды в размере (расстояние между атомами кислорода в молекуле воды составляет  $0,284 \cdot 10^{-9}$  м), и таким образом, вода в нем не может считаться свободной. Вместо механического взаимодействия на этом уровне доминируют поверхностные взаимодействия C-S-H геля и воды, которая на этом уровне является структурированной.

Х.М. Дженнингс [14] привел качественные и количественные доказательства аморфных коллоидных структур C-S-H, организованных в «глобулы», состоящие из элементарных блоков и внутриглобульных пор (рис. 2).

Глобула имеет размер 5,6 нм и, в свою очередь, состоит из элементарных частичек с размерами 2,2 нм, упаковка которых представлена на рис. 2. При этом каждая глобула обладает собственной пористостью (нанопористость), величина которой постоянна и соответствует 18% общего объема глобулы. Эти поры заполнены адсорбированной водой и являются неотъемлемой частью твердой фазы C-S-H. Следовательно, с точки зрения поромеханики, целесообразно рассматривать эту твердую фазу («глобулу» в терминологии Дженнингса), как элементарную твердую фазу для всех материалов на основе цемента.

Модель Дженнингса выделяет два вида гидросиликатов кальция: высокоплотные HD C-S-H и низкоплотные LD C-S-H, структура которых отличается плотностью упаковки глобул. Соотношение этих видов в объеме гидросиликатного геля зависит, в первую очередь, от вида цемента и водоцементного отношения. Для рядового цемента с В/Ц=0,5 отношение HD C-S-H к LD C-S-H составляет 3:7, а общая пористость – 33%.

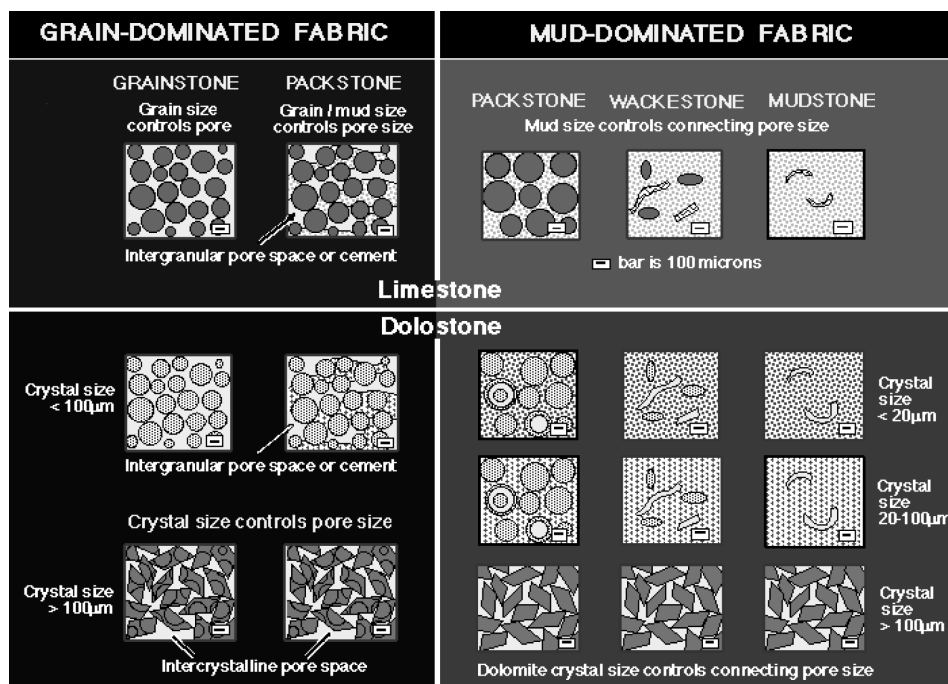


Рис. 4. 2D модель структурообразования цементного камня

Ф.-Дж. Ульм с сотр. [15], рассматривая бетон с позиций сохранения пороупругих свойств, выделяют четыре уровня структуры (рис. 3). Особенностью данной классификации является то, что на каждом уровне часть твердой фазы рассматривается в виде сплошного твердого тела. Такой подход позволяет оценить пороупругие свойства бетона на основе механики сплошных сред [16–18].

Твердая фаза уровня 0 вместе с нанопористостью формирует различные типы C-S-H фазы (рис. 3) с размерами примерно 16,6 нм [14]. В настоящее время точно установлено, что на уровне I C-S-H существует по крайней мере в двух различных формах – гели низкой (LD) и высокой плотности (HD). Разность между двумя типами C-S-H обусловлена пористостью геля (примерно 24% для HD-C-S-H и 37% для LD-C-S-H [14]) и различной плотностью упаковки глобул C-S-H. В отличие от нанопористости, у пористости геля есть характеристический размер твердой фазы (порядка 5,6 нм). В гелевых порах воду в представлении теории поромеханики можно рассматривать как объемную жидкую фазу с особыми свойствами [18]. Пористость геля может быть определена по формуле:

$$\phi_o^{HD} = \frac{V_{f,HD}}{V_{HD}} ; \quad \phi_o^{LD} = \frac{V_{f,LD}}{V_{LD}} , \quad (1)$$

где  $V_{f,HD}, V_{f,LD}$  – объем порового пространства соответствующего геля. Величина пористости геля также характерна для всех материалов на основе цемента, как следствие процесса формирования C-S-H в ходе гидратации. Изменения вида цемента приводят к изменению объемного соотношения HD-C-S-H и LD-C-S-H в пределах матрицы C-S-H. Полная пористость матрицы C-S-H, составленной из двух пористых фаз:

$$\phi_o^{CSH} = \frac{V_{f,HD} + V_{f,LD}}{V_{CSH}} = f_{HD}\phi_o^{HD} + f_{LD}\phi_o^{LD} , \quad (2)$$

где  $f_{HD} = V_{HD}/V_{CSH}$  и  $f_{LD} = V_{LD}/V_{CSH} = 1 - f_{HD}$  – объемные доли двух типов C-S-H. В противоположность нанопористости, пористость C-S-H зависит от состава

цемента и находится в пределах. Внутреннее механическое устройство элементарных звеньев C-S-H фазы из HD- и LD- C-S-H не изменяется [14].

Уровень II описывает цементный камень в характеристическом диапазоне размеров  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  м (рис. 3). В этом диапазоне цементный камень представлен пористой матрицей C-S-H, частицами негидратированного цемента, кристаллами портландита СН, гидроалюминатами кальция и капиллярной пористостью, величина которой зависит от В/Ц. Пористость цементного камня (без нанопористости) с позиции теории поромеханики определяется как:

$$\phi_o^H = \phi_o + f_{CSH}\phi_o^{CSH} = 1 - \sum_{n=1}^{n-1} f_r - (1 - \phi_o^{CSH})f_{CSH} , \quad (3)$$

где  $f_{CSH} = V_{CSH}/V_{II}$  – объемная доля пористой матрицы C-S-H, и  $f_r = V_r/V_{II}$  – объемная доля различных твердых фаз.

Для уровня III характерны размеры более  $10^{-3}$  м. Это – композиционный материал, составленный из пористой матрицы цементного камня, песка в случае раствора или заполнителей в случае бетона. Некоторые авторы рассматривают, кроме того, межфазную транзитную зону между заполнителями и цементной матрицей [18–21]. С поромеханической точки зрения цементный камень – пористая матрица, в то время как любая пористость заполнителей имеет скорее окклюдируемую природу.

В последние десятилетия все большую популярность получает имитационно-статистическое моделирование структуры цементного камня и бетона [22–25]. В основе этого подхода лежит представление о плотной упаковке, следствием которой является характер формирования прочностных свойств бетона.

Различают 2D и 3D модели структуры, самые простые из которых построены по принципу случайного распределения частиц различной дисперсности (чаще всего сферических) в определенном объеме бетона. Изменение размеров исходных частиц цемента в ходе гидратации обусловлено кинетическими зависимостями и морфологией новообразований. В качестве

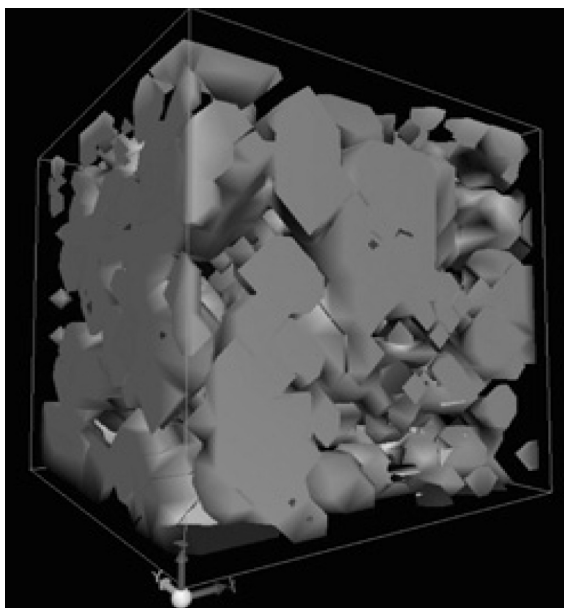


Рис. 5. Виртуальный бетон по технологии NIST [26]

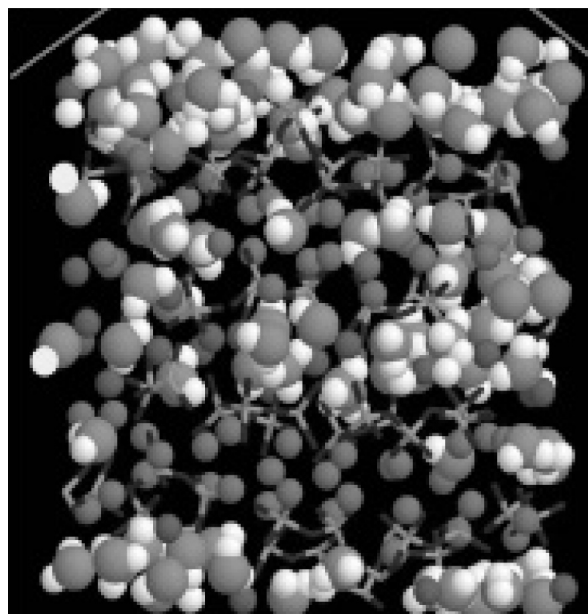


Рис. 6. Молекулярная модель C-S-H [27]

примера на рис. 4 представлен типичный подход к созданию подобного типа моделей.

Более сложные 3D модели предполагают объемные изменения компонентов структуры различной конфигурации с учетом уровня внутренних напряжений, возникающих при взаимодействии различных кристаллических и аморфных новообразований в цементном камне и соответствующим направлением роста их частиц. Такой подход позволяет получать так называемый виртуальный бетон на стадии его проектирования и прогнозировать, таким образом, его свойства и структуру [26] (рис. 5). Моделирование структуры осуществляется как на микроскопическом [26], так и на молекулярном уровнях [27] (рис. 6).

Следует отметить, что молекулярная модель не дает полного представления о количестве и формах связи молекул воды в составе C-S-H, а, следовательно, и о характере его поровой структуры.

Таким образом, цель создания виртуальной лаборатории – сочетание интеллектуальных, человеческих, материально-технических и документальных ресурсов по выполнению исследовательских и проектных работ в технологии бетонов в единое структурированное информационное пространство.

Достижение поставленной цели реализуется путем разработки, внедрения, эксплуатации и сопровождения единого информационного решения, которое сочетает в себе системы управления проектами и задачами, пополнения и использования структурированной базы знаний, проведения совместных исследований, удаленного электронного обучения, обеспечения эффективного взаимодействия территориально разветвленных лабораторий, комплекса обеспечения защиты информации.

Одним из очень важных экономических аспектов является возможность удаленного использования очень сложного и дорогостоящего оборудования, размещенного на территориях географически распределенных исследовательских лабораторий. Проведение территориально распределенных испытаний и исследований с помощью виртуальной лаборатории дадут большую экономию времени и средств, которые могли бы пойти на закупку, наладку и обслуживание этого оборудования.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Garboczi E.J., Bentz D.P., Snyder K.A., Martys N.S., Stutzman P.E., Ferraris C.F., Bullard J.W. Modeling and Measuring the Structure and Properties of Cement-based Materials. An electronic monograph: <http://ciks.cbt.nist.gov/>, 2003.
2. Bentz D. P. Virtual Pervious Concrete: Microstructure, Percolation, and Per-meability. // *ACI Materials Journal*, May/June 2008. – Vol. 105. – No. 3. – pp. 297–301.
3. Torrenti J.-M., 'La résistance du béton au jeune âge', *Bulletin de Liaison des LPC* 179. – 1992. – pp. 31–41.
4. Test quality for construction, materials and structures : proceedings of the International Symposium held by RILEM and ILAC: Test Quality and Quality Assurance in Testing Laboratories for Construction Materials and Structures: Saint-Rémy-lès-Chevreuse, France, October 15-17, 1990.
5. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
6. d'Espinose de la Caillerie J-B, Lequeux N Lecture on the structure of CSH, AFm and AFt phases. In *Physique, Chimie et Mécanique des Matériaux Cimentaire*, 2008. – eds Ecole ATILH-CNRS, 3rd Ed.
7. Fratini E, Chen S-H, Baglioni P, Bellissent-Funel M-C Age-dependent dynamics of water in hydrated cement paste. *Phys Rev.* – 2001. – E 64:020201.
8. Brunauer S., Skalny J., Odler I., Yudenfreund M. Hardened Portland cement paste of low porosity; VII Further remarks about early hydration – composition and surface area of tobermorite gel – summary // *Cement and Concrete Res.*, 1973. – 3[3]. – pp. 279–293.
9. Feldman R.F., Sereda P.J. A new model of hydrated cement and its practical implications. // *Eng. J. – Can.* – 53. – 1970. – pp.53–59.
10. Kalousek G.L., Prebus A.F. Crystal chemistry of hydrous calcium silicates. III. Morphology and related properties of tobermorite and related phases // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1958. – v.41. – N 4. – pp.124–132.
11. Bernal J.D. Structure of cement hydration products / *Proceeding of III International Symposium on the Chemistry of Cement*, London. – 1952. – p. 216.
12. Wittmann F.H. Determination of the physical properties of cement paste // *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton* 232, W. Ernst and Son, Berlin, Germany. – 1974. – S. 1–63.
13. Jennings H.M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste // *Cement and Concrete Research.* – 30(1). – 2000. – pp.101–116.
14. Ulm F.-J., Constantinides G., Heukamp F. H. Is concrete a poromechanics material? – A multiscale investigation of poroelastic properties // *Materials and Structures / Concrete Science and Engineering*, Vol. 37. – 2004. – pp. 43–58.
15. Алещкевич В.А., Деденко Л.Г., Караваев В.А. Механика сплошных сред. М.: Изд-во Физического факультета МГУ, 1998. – 92 с.
16. Мейз Дж. Теория и задачи механики сплошных сред. – М.: Мир, 1974. – 319 с.
17. Карпенко Н.И. Общие модели механики железобетона. – М.: Стройиздат, 1996. – 416 с.
18. Constantinides G. Ulm, F.-J. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modelling // *Cement and Concrete Research*, 34. – 2004. – pp. 67–80.
19. Garboczi E.J., Bentz D.P. Digital Simulation of the Aggregate-Cement Paste Interfacial Zone in Concrete // *J. Mater. Res.* – 1991. – №11. – pp.196–201.
20. Chen Zhi Yuan, Wang Jian Guo. Effect of Bond Strength between Aggregate and Cement Paste on the Mechanical Behavior of Concrete // *Bond. Cementitious Compos.: Symp.*, Boston, Mass., Dec. 2–4, 1987. – Pittsburgh (Pa), – 1988. – pp.41–46.
21. Чеховский Ю.В., Спицын А.Н., Кардаш Ю.А., Алиев А.Д., Чалых А.Е. Исследование контактной зоны цементного камня с крупным заполнителем // *Коллоид. ж-л.* – 1988. – №6. – С. 1216–1218.
22. Харитонов А.М. Структурно-имитационное

моделирование в исследованиях свойств цементных композитов. Дисс. на соиск. степени ... д-ра техн. наук. Санкт-Петербург, 2009. – 365 с.

23. Гусев Б.В., Кондращенко В.И. Кудрявцева В.Д., Сопов В.П., Ушеров-Маршак А.В. Оценка методами структурно-имитационного моделирования степени влияния технологических факторов на морозостойкость бетона // Всероссийская (Международная) конференция по бетону и железобетону «Бетон и железобетон – пути развития». – Москва. – 2005. – Т. 3. – С. 67–71.

24. Grutzeck M. W. A new model for the formation of calcium silicate hydrate (C-S-H) // Materials Research Innovations. – Volume 3. – Number 3. – pp. 160–170.

25. Asamoto S., Ishida T., Maekawa K. Time-Dependent

Constitutive Model of Solidifying Concrete Based on Thermodynamic State of Moisture in Fine Pores // Journal of Advanced Concrete Technology, 2006. – 4 (2). – pp. 301–323.

26. Bentz D.P., Haecker C.J., Feng X.P., Stutzman P.E. Prediction of Cement Physical Properties by Virtual Testing // Process Technology of Cement Manufacturing. Fifth International VDZ Congress. Proceedings, Dusseldorf, Germany, September 23–27, 2002, pp. 53–63.

27. Pellenq R.J.-M., Kushima A., Shahsavari R., Van Vliet K. J., Buehler M.J., Yip S., Ulm F.-J. A realistic molecular model of cement hydrates // Proceedings of the National Academy of Sciences USA (PNAS). – 2009. – vol. 106. – no. 38. – pp. 16102–16107.

УДК 691:620.197.119

Колесник Д.Ю., канд. техн. наук, ДНТЦ Дор'якість, Укравтодор;

Файнлейб О. М., доктор хімічних наук;

Остапюк С.М., Інститут хімії високомолекулярних сполук, НАН України, м. Київ

## ІЧ СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РАДІАЦІЙНОГО ТВЕРДНЕННЯ ОРГАНОСИЛОКСАНІВ В ЦЕМЕНТНОМУ КАМЕНІ

Радіаційно-хімічні технології знаходять застосування в промисловості завдяки високій швидкості процесів, низьким енерговитратам, відсутності залишкової радіоактивності [1]. Шляхом радіаційної полімеризації мономерів в тілі бетону вдається суттєво підвищити його експлуатаційні властивості [2]. У роботі [3] показано, що при радіаційній полімеризації акрилових мономерів у поровому просторі бетону вдається поліпшити його структурні властивості та довговічність. Дослідження російських вчених свідчать [4], що радіаційно-ініційована полімеризація акрилових олігоестерів у бетоні дозволяє різко знизити його водопроникність та підвищити опір циклічному заморожуванню до 500 циклів. Fordis та Mikkelsen [5] вводили метилметакрилат на стадії приготування бетонних сумішей, після набору проектної міцності модифіковані бетони піддавали  $\gamma$ -опроміненню під вакуумом. Це сприяло підвищеною хімічною стійкістю, морозостійкістю та зниженню коефіцієнту дифузії дослідних зразків.

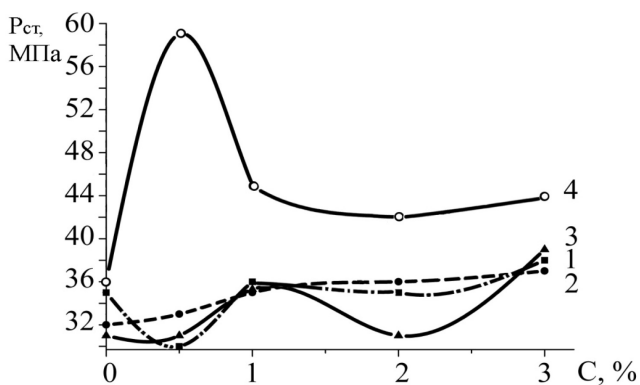


Рис. 1. Межа міцності при стиску ( $P_{cr}$ ) цементних зразків просочених ВЦС, в залежності від концентрації (С) ДАДМС в суміші та дози опромінення, кГр: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 200

Раніше [6] нами було проведено поверхневе просочення зразків цементного каменю сумішшю мономерів: вінілгептаметилциклотетрасилоксана (ВЦС) і діалілдиметилсилана (ДАДМС) з наступним опроміненням їх прискореними електронами. Досліджено межу міцності на стиск цементобетонних зразків при діапазоні доз опромінення (D) 25...200 кГр та концентрації ДАДМС в суміші з ВЦС 0,5...3 %. З рисунка 1 видно, що при дозах опромінення до 100 кГр межа міцності на стиск поверхнево модифікованих зразків цементного каменю зростає на 16–22 % при введенні в ВЦС невеликих кількостей ДАДМС. Різке збільшення механічної міцності відбувається при збільшенні дози опромінення зразків від 100 до 200 кГр.

Метою роботи було дослідження перетворень кремнійорганічних мономерів в поровому просторі цементного каменю під дією прискорених електронів методом ІЧ спектроскопічних досліджень.

Для з'ясування характеру хімічних перетворень були отримані ІЧ спектри дослідних зразків за допомогою приладу Tensor 37 фірми Bruker.

Крива 1 на рис. 2 представляє собою результат накладення вихідних смуг композиції мономерів ВЦС та ДАДМС. Зміни в інфрачервоних спектрах даної композиції не спостерігаються при тривалому зберіганні суміші в хімічному посуді. Цей факт свідчить про відсутність хімічної взаємодії між компонентами при нормальних умовах. В спектрі композиції (див. рис. 2, крива 1) реєструється вінільна група ВЦС за валентними ( $\nu$ ) та деформаційними ( $\delta$ ) коливаннями,  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  C-H (3056, 3018) і  $\delta$  (1598, 1408, 960);  $\nu$  C-H (2964, 2907) і  $\delta$  C-H (1493, 1450). Добре прослідковується силоксановий зв'язок по валентних коливаннях з максимумом при  $1076 \text{ cm}^{-1}$  і диметилсилільна група при  $1262 \text{ cm}^{-1}$  і  $809 \text{ cm}^{-1}$ . Присутність ДАДМС в композиції характеризується наявністю смуг поглинання,  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  C-H (3080),