

# О НОВОМ ПОДХОДЕ В МАТЕМАТИЧЕСКОМ ПРОГНОЗИРОВАНИИ ВОДОНЕПРОНИЦАЕМОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ

А.С. Королев

## ABOUT THE NEW APPROACH IN MATHEMATICAL PROGNOSTICATION OF WATER IMPERMEABILITY OF CEMENT COMPOSITES

A.S. Korolev

Работа посвящена раскрытию новой закономерности формирования водонепроницаемости структуры цементных композитов от основных факторов состава с учетом фактора неоднородности строения матричного компонента.

*Ключевые слова: цементные композиты, водонепроницаемость, прогнозирование гидратной структуры, радиус макрокапилляров.*

The article describes the new law of formation of water impermeability of cement composites structure depending on the main factors of composition with regard for heterogeneity of the matrix component structure.

*Keywords: cement composites, water resistance, prognostication of hydrated structure, radius of macrocapillars.*

В настоящее время в современном материаловедении не существует адекватных математических моделей прогнозирования водонепроницаемости цементных композитов, что сдерживает разработку обобщенных методов подбора составов цементных смесей с заданной водонепроницаемостью в различные сроки твердения.

По результатам ранее проведенных исследований были получены следующие результаты, яв-

ляющиеся основанием для моделирования водонепроницаемости бетона.

Система макрокапилляров цементных композитов непрерывна и является межкристаллитным образованием в структуре цементного камня. Фактическое строение макрокапилляров является четочным цилиндрическим, расчетное строение - цилиндрическое с приведенным гидравлическим радиусом (рис. 1).

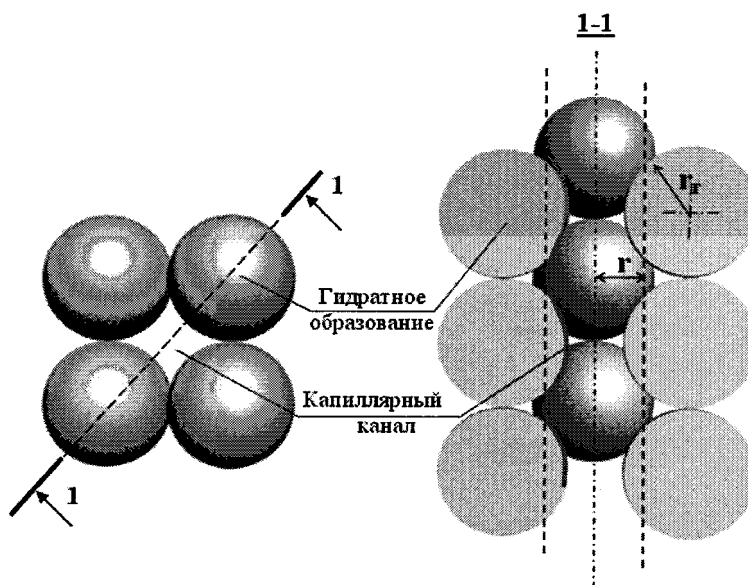


Рис. 1. Четочное строение макрокапилляра

Образование макрокапилляров обусловлено топологическими особенностями формирования гидратной структуры цементного камня:

- кристаллизацией гидратных новообразований вблизи поверхности цементного зерна с образованием микроскопических кластерных образований с упорядоченной структурой и неплотной упаковкой;

- наличием свободной влаги, защемленной между кристаллитными образованиями, не участвующей в гидратации цемента и разуплотняющей упаковку макрокапилляров;

- неплотностью гидратных микроскопических кластерных образований, которые являются субмикроструктурной фазой, содержащей микрокапиллярную и гелевую пористость, способную адсорбировать или физико-химически связывать свободную влагу.

Макрокапилляры обладают одним размерным порядком с кластерными гидратными образованиями цементного камня. Формирование структуры цементного камня в виде кластерных образований связано с накоплением продуктов гидратации в виде значительных субмикроструктурных образований размером более 10 мкм. Кристаллизация таких скоплений происходит на протяжении времени с поверхности вглубь с длительным сохранением определенного количества незакристаллизованной фазы. С этих позиций микропоры являются внутрикластерным образованием. Фактическое и расчетное строение субмикроструктурных кластерных образований - сферолиты с приведенным радиусом. На этом основании предложена *сферолитно-решеточная расчетная модель* структуры цементного камня (см. рис. 1).

Снижение влагопереноса по макрокапиллярам под действием капиллярных сил или гидростатического давления при уплотнении гидратной структуры связано с возрастанием вязкости воды в пристеночных слоях при уменьшении гидравлического радиуса макрокапилляров и, как следствие, увеличением силы трения о стенки капилляров. С этих позиций аналитически получен и экспериментально апробирован новый показатель водонепроницаемости цементных композитов - *удельное гидравлическое сопротивление* ( $t$ ), зависящее от гидравлического радиуса макрокапилляров ( $r$ ), поверхностного натяжения проникающей жидкости ( $\sigma$ ) и угла смачивания проникающей жидкостью ( $\theta$ ) стенок капилляров.

$$t = \frac{2\sigma \cos \theta}{rh_0} \cdot 10^{-5}, \text{ ат/м.} \quad (1)$$

Критериями плотности структуры цементного камня являются: радиус макрокапилляров и геометрическая плотность. Радиус макрокапилляров - есть критериальная характеристика, объединяющая в себе несколько параметров структуры: объем макрокапиллярных пор, удельную поверхность

и плотность кристаллитных кластерных образований. Геометрическая или структурная плотность - отношение радиуса макрокапиллярных образований и порядка структурной решетки.

Определена математическая взаимосвязь между гидравлическим радиусом макрокапилляров цементных композитов и показателями высоты капиллярного поднятия влаги

$$h_0 = 0,0394 \cdot 10^{12} r^2. \quad (2)$$

Таким образом, после подставления выражения высоты капиллярного поднятия и поверхностного натяжения воды получим

$$t = \frac{36,63}{r^3}, \quad (3)$$

$r$  подставляется в мк.

Аналитически определена математическая зависимость между показателями макропористости и геометрической плотности цементных материалов, позволяющая оценивать размерный порядок гидратных кластерных образований в макроструктуре цементного камня.

$$\gamma = \frac{r_r}{r + r_r} = \cos^3 \sqrt[3]{P}. \quad (4)$$

Для математического моделирования водонепроницаемости была предложена физическая модель выделенного макрокапилляра, согласно которой водонепроницаемость цементного композита равна водонепроницаемости одного выделенного в структуре макрокапилляра.

Для марочной водонепроницаемости:

$$W = t\delta - th_0 = t(0,15 - h_0), \quad (5)$$

где 0,15 - высота стандартного образца (м) при определении марки по водонепроницаемости.

$$W = \frac{36,63}{r^3} (0,15 - 0,04r^2), \quad (6)$$

$r$  подставляется в мк.

Следовательно, основным показателем, определяющим водонепроницаемость цементных композитов, является гидравлический радиус макрокапиллярных пор.

Выразим радиус макрокапилляров  $r$  через показатель структурной плотности цементного камня по (4):

$$r = r_r \left( \frac{1}{\cos^3 \sqrt[3]{P}} - 1 \right), \quad (7)$$

где  $r_r$  - средневзвешенный радиус гидратированных частиц цемента, примем данный радиус, равным радиусу исходных частиц цемента;  $P$  - макропористость цементного камня, по [1]

$$P = \frac{B/\Pi - 0,42\alpha}{0,32 + B/\Pi};$$

$$P = \frac{0,58B/\Pi - 0,12}{0,32 + B/\Pi}.$$

Результатом коррелирования зависимости (7)

с фактическими данными радиуса макрокапилляров, определенного по капиллярному поднятию влаги является зависимость

$$r = 7 \left( \frac{1}{\cos^3 P} - 1 \right). \quad (8)$$

Данная зависимость (рис. 2) демонстрирует очень хорошую сходимость (коэффициент корреляции 0,98).

Заполнитель в цементных композитах способствует проявлению синергетического эффекта композиционного самоуплотнения - образованию структуры цементного камня с переменной пористостью в направлении от центра матричной прослойки к поверхности заполнителя, что способствует увеличению геометрической плотности и непроницаемости композита в целом при соблюдении определенных условий. Наблюдаемый эффект связан с поверхностными адсорбционными силами заполнителя, которые приводят к переменному распределению водосодержания по толщине матричной прослойки, поэтому механизм данного явления можно назвать гидравлическим самоуплотнением.

Переменность структуры матричного компонента приводит к интегральному эффекту повышения прочности и непроницаемости композита. Получена математическая зависимость прироста прочности и водонепроницаемости структуры от степени неравномерности распределения водосодержания по толщине матричной прослойки - функции поверхностного влияния заполнителя.

$$k_{гс} = \frac{k_{пс} (В/Ц - 0,2)^3}{(НГ - 0,2)^3}, \quad (9)$$

где коэффициент плотного слоя составляет

$$k_{пс} = 1 - \cos \left( 1,57 \frac{НГ - 0,2}{В/Ц - 0,2} \right). \quad (10)$$

Гидравлическое самоуплотнение наиболее эффективно проявляется при В/Ц-отношениях менее критического значения, соответствующего вододерживающей способности композиционной сме-

си. Предложена математическая зависимость критического В/Ц от показателей водопотребности компонентов композитной смеси.

Повышение гидрофильности заполнителя и снижение водопотребности вяжущего при прочих равных условиях приводит к уплотнению структуры, т. е. повышению водонепроницаемости и прочности, что свидетельствует о положительном влиянии переменности матричного компонента на свойства композита.

Поэтому при расчете водонепроницаемости цементных композитов следует учитывать эффект гидравлического самоуплотнения.

$$W = k_{гс} \frac{36,63}{r^3} (0,15 - 0,04r^2), \quad (И)$$

где  $k_{гс}$  - коэффициент гидравлического самоуплотнения, определяемый по выражению (9)

Проверка точности при определении водонепроницаемости бетонов (табл. 1) показала коэффициент корреляции 0,85, в 95 % случаев обеспечивается точность в пределах марки по водонепроницаемости. Зависимость водонепроницаемости бетона от В/Ц на Коркинском цементе представлена на рис. 3.

Таким образом, гидравлический механизм самоуплотнения может быть усилен путем введения поверхностно-активных веществ: при обработке поверхности заполнителя регуляторами смачивания и введении пластифицирующих добавок без снижения В/Ц бетонной смеси. Повышение гидрофильности зерен заполнителя улучшает прочностные показатели на 10... 15 % и водонепроницаемость композита на 40...50% при прочих равных условиях. Основным условием самоуплотнения при введении пластифицирующих добавок является сохранение подвижности бетонной смеси. В этом случае дополнительное синергетическое уплотнение позволяет повысить прочность на 10... 15 % и водонепроницаемость в 2 и более раз.

Уровень прироста водонепроницаемости при введении пластификаторов определяется по (12)

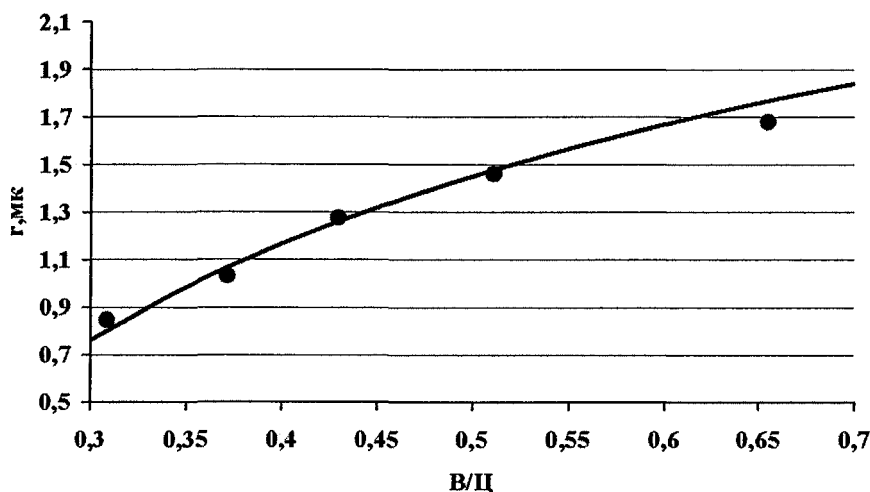


Рис. 2. Зависимость радиуса макрокапилляров цементного камня от В/Ц

Завод-изготовитель	Марка цемента	В/Ц	НГ, %	Макропористость, $P$	Радиус макрокапилляров, $r$ , мкм	Кэф. уплотненного слоя, $k_{ис}$	Кэф. гидравлич. самоуплотнения, $k_{те}$	$W_{расч}$ ат	$W_{факт}$ ат	Отклонение от факт., %
Невьянский	ПЦ500Д0	0,36	25	0,13	1,02	0,12	3,87	14,24	13,50	5,4
		0,5		0,21	1,45	0,03	7,35	5,77	6,00	-3,8
		0,71		0,28	1,86	0,01	12,55	0,86	0,88	-2,6
	ПЦ400Д20	0,36	25	0,13	1,02	0,13	3,67	13,53	14,00	-3,4
		0,5		0,21	1,45	0,04	7,00	5,49	5,50	-0,2
		0,71		0,28	1,86	0,01	11,95	0,82	0,75	8,8
	ШПЦ400	0,36	25	0,13	1,02	0,10	4,31	15,88	14,50	9,5
		0,5		0,21	1,45	0,03	8,18	6,42	5,50	16,7
		0,71		0,28	1,86	0,01	13,95	0,95	0,85	12,1
Горнозаводский	ПЦ500Д0	0,35	28	0,12	0,99	0,29	2,34	9,97	11,20	-11,0
		0,5		0,21	1,45	0,08	4,87	3,82	5,70	-33,0
		0,71		0,28	1,86	0,03	8,34	0,57	0,64	-10,9
	ПЦ400Д20	0,36	29	0,13	1,02	0,33	2,19	8,06	8,00	0,7
		0,5		0,21	1,45	0,10	4,28	3,36	3,50	-4,1
		0,71		0,28	1,86	0,03	7,35	0,50	0,60	-16,3
Коркинский	ПЦ500Д0	0,36	25	0,13	1,02	0,12	3,87	14,24	12,90	10,4
		0,5		0,21	1,45	0,03	7,35	5,77	4,50	28,2
		0,71		0,28	1,86	0,01	12,55	0,86	0,80	7,2
	ПЦ400Д20	0,36	25	0,13	1,02	0,11	4,08	15,01	11,70	28,3
		0,5		0,21	1,45	0,03	7,74	6,08	5,80	4,8
		0,71		0,28	1,86	0,01	13,21	0,90	0,90	0,3
	ШПЦ400	0,36	26	0,13	1,02	0,17	3,19	11,76	10,80	8,9
		0,5		0,21	1,45	0,05	6,11	4,80	4,00	19,9
		0,71		0,28	1,86	0,02	10,45	0,71	0,65	9,8
Сухоложский	ПЦ500Д0	0,36	24	0,13	1,02	0,07	5,20	19,15	20,00	-4,3
		0,5		0,21	1,45	0,02	9,83	7,71	6,40	20,5
		0,71		0,28	1,86	0,01	16,74	1,14	1,10	4,0
	ПЦ400Д20	0,36	26	0,13	1,02	0,18	3,06	11,26	11,80	-4,6
		0,5		0,21	1,45	0,05	5,86	4,60	4,50	2,2
		0,71		0,28	1,86	0,02	10,03	0,69	0,70	-2,1
	ШПЦ400	0,36	31	0,13	1,02	0,51	1,67	6,15	6,50	-5,4
		0,5		0,21	1,45	0,15	3,35	2,63	2,50	5,1
		0,71		0,28	1,86	0,05	5,79	0,40	0,50	-20,8
Кагав-Ивановский	ПЦ500Д0	0,36	25	0,13	1,02	0,12	3,87	14,24	13,50	5,4
		0,5		0,21	1,45	0,03	7,35	5,77	6,00	-3,8
		0,71		0,28	1,86	0,01	12,55	0,86	0,85	0,9
	ПЦ400Д20	0,36	25	0,13	1,02	0,13	3,67	13,53	12,10	11,8
		0,5		0,21	1,45	0,04	7,00	5,49	5,76	-4,7
		0,71		0,28	1,86	0,01	11,95	0,82	0,90	-9,3
	ШПЦ400	0,36	25	0,13	1,02	0,10	4,31	15,88	12,50	27,0
		0,5		0,21	1,45	0,03	8,18	6,42	6,80	-5,6
		0,71		0,28	1,86	0,01	13,95	0,95	1,10	-13,4

$$k_w = \frac{(НГ - 0,2)^3}{\left( (1 - k_{ред}) НГ - 0,2 \right)^3} \times \left( 1 - \cos \left( 1,57 \frac{(1 - k_{ред}) НГ - 0,2}{В/Ц - 0,2} \right) \right) \times \frac{1}{1 - \cos \left( 1,57 \frac{НГ - 0,2}{В/Ц - 0,2} \right)}, \quad (12)$$

где  $k_{ред}$  - водоредуцирование при введении пластификатора.

Проверка точности расчетного определения прироста водонепроницаемости бетонов при введении водоредуцирующих добавок ЛСТ и С-3. Коэффициент корреляции имеет невысокое значение 0,73, однако предложенная зависимость позволяет более чем в 80 % случаев прогнозировать водонепроницаемость пластифицированных бетонов с точностью до марки.

Для учета прироста водонепроницаемости при введении микродобавок применим зависимость (4)

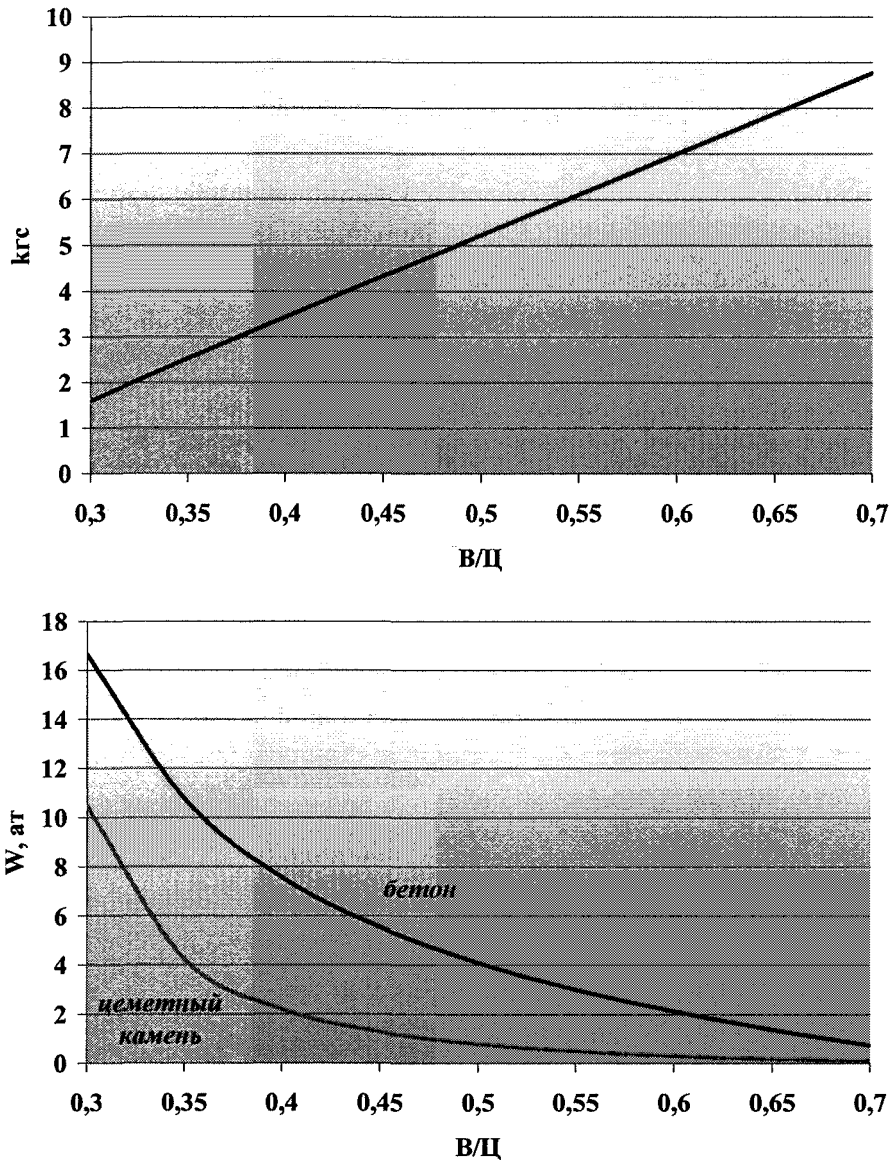


Рис. 3. Математическая модель водонепроницаемости (W, ат) бетона для ПЦ 400-Д20 Коркинского завода

$$r = r_{\Gamma} \left( \frac{1}{\cos^3 \sqrt{P}} - 1 \right)$$

с учетом повышения дисперсности гидратной структуры средневзвешенный радиус гидратного образования снижается по зависимости

$$k_r = \frac{m_b r_b + m_d r_d}{r_{\Gamma}} = \frac{(1 - m_d) r_{\Gamma} + m_d r_d}{r_{\Gamma}} = 1 - m_d \left( 1 - \frac{r_d}{r_{\Gamma}} \right), \quad (13)$$

где  $m_b$  и  $m_d$  - массовые доли вяжущего и добавки;  $r_b$  и  $r_d$  - средневзвешенные радиусы частиц вяжущего и добавки. Тогда

$$r = k_r r_{\Gamma} \left( \frac{1}{\cos^3 \sqrt{P}} - 1 \right). \quad (14)$$

Прирост водонепроницаемости составит

$$k_W = \frac{1}{k_r^3}. \quad (15)$$

Например, для микродобавки с размером частиц 5 мкм и дозировкой 10 % от массы цемента

$$k_r = 1 - 0,1 \left( 1 - \frac{2,5}{7} \right) = 0,94;$$

$$k_W = \frac{1}{0,94^3} = 1,2.$$

Для проверки зависимости был проведен эксперимент по введению в бетонную смесь с Ц/В = 2 на Коркинском ПЦ 400 Д-20 добавок с различными дозировками.

Результаты (табл. 2) показывают очень высокую сходимость фактических и расчетных приростов водонепроницаемости.

Таблица 2

Вид добавки	Дозировка, %	$r_{д, МК}$	$k_r$	$W_{факт}$	Расч. $k_w$	Факт. $k_w$	Отклонение от факт., %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0		–	5,1	–	–	–
	10	2,5	0,94	6,3	1,20	1,24	–3,0
	20		0,87	8,2	1,52	1,62	–6,0
Метакаолин	0		–	5,6	–	–	–
	10	2,5	0,94	6,8	1,20	1,21	–0,3
	20		0,87	8,5	1,52	1,52	–
Тонкомолотый цемент	0		–	5,5	–	–	–
	10	4	0,96	6,0	1,13	1,09	3,4
	20		0,91	7,5	1,33	1,36	–2,2

### Выводы

1. Разработан математический закон водонепроницаемости, учитывающий в качестве основных факторов: гидравлический радиус макрокапилляров и эффект гидравлического самоуплотнения гидратной структуры. Также учитывается дисперсность вяжущего, поверхностное натяжение проникающей жидкости и угол смачивания стенок капилляров проникающей жидкостью. Полученная зависимость позволяет на основе характеристик материалов и состава цементного композита точно рассчитывать марку по водонепроницаемости.

2. Предложены математические основы прогнозирования уплотняющего действия микро- и нанодобавок, изменяющих активность вяжущего, учитываемую при определении прироста прочности, и дисперсность гидратной структуры, учитываемую при определении прироста водонепроницаемости.

3. Разработанные математические модели позволяют регулировать свойства цементных композитов, исходя из заданных условий эксплуатации, а также использовать потенциал заполнителя и добавок в целях повышения эксплуатационных свойств. За счет управления адсорбционной способностью заполнителей, вяжущего и добавок возможно обеспечение прироста водонепроницаемости в 4... 5 раз.

### Литература

1. *Состав, структура и свойства цементных бетонов / под ред. Г.И. Горчакова. - М.: Стройшдат, 1976. - 45 с.*
2. *Чеховский, Ю.В. Понижение проницаемости бетона / Ю.В. Чеховский. - М.: Энергия, 1968. - 192 с.*

*Поступила в редакцию 5 сентября 2008 г.*

**Королев Александр Сергеевич.** К.т.н., доцент кафедры «Строительные материалы» ЮУрГУ.

Область научных интересов: принципы направленного формирования структуры цементных композитов.

**Alexander S. Korolev.** Candidate of technical science, associate professor of the Structural Materials department of South Ural State University.

Scientific interests: principles of directional structure formation of cement composites.