

Схема решения задачи тепло- и массопереноса в модели гидратации цементного композита

М. А. Дмитриева

Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта,
Калининград, Российская Федерация

ORCID: 0000-0002-9593-8653, e-mail: admitrieva@kantiana.ru

В. Н. Лейцин

Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта,
Калининград, Российская Федерация

ORCID: 0000-0002-6140-256X, e-mail: vleitsin@kantiana.ru

А. Д. Когай

Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта,
Калининград, Российская Федерация

ORCID: 0000-0002-1635-9371, e-mail: ad.kogai@yandex.ru

Аннотация: В работе приводится развитая модель связанных физико-химических процессов в реагирующих средах, в соответствии с которой цементный композит рассматривается как гетерогенная смесь реагентов и наполнителя с заданными исходными концентрациями и пористостью. Учтена фильтрация воды за счет капиллярных и термокапиллярных сил, обеспечивающая конвективный тепло- и массоперенос. Задача тепло- и массопереноса представляется в виде двухтемпературной нестационарной нелинейной краевой задачи теплопроводности каркаса и жидкости с источниками тепла химической природы и стоками, вызванными испарением воды. Сходимость схемы решения задачи подтверждена в процессе моделирования процесса гидратации цементного композита при различных шагах по времени и пространству.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, гидратация цемента, композиционный материал, двухтемпературные уравнения теплового баланса, задача теплопереноса, фазовые превращения, фильтрация.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства “Приоритет 2030” БФУ имени Иммануила Канта.

Для цитирования: Дмитриева М.А., Лейцин В.Н., Когай А.Д. Схема решения задачи тепло- и массопереноса в модели гидратации цементного композита // Вычислительные методы и программирование. 2025. 26, № 3. 254–266. doi 10.26089/NumMet.v26r318.



Scheme of solution of the heat and mass transfer problem in the hydration model of cement composite

Maria A. Dmitrieva

Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia
ORCID: 0000-0002-9593-8653, e-mail: admitrieva@kantiana.ru

Vladimir N. Leitsin

Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia
ORCID: 0000-0002-6140-256X, e-mail: vleitsin@kantiana.ru

Alina D. Kogai

Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia
ORCID: 0000-0002-1635-9371, e-mail: ad.kogai@yandex.ru

Abstract: The paper presents a developed model of related physical and chemical processes in reacting medium, according to which a cement composite is considered as a heterogeneous mixture of reagents and filler with specified initial concentrations and porosity. Water filtration due to capillary and thermocapillary forces is taken into account, providing convective heat and mass transfer. The heat and mass transfer problem is presented as a two-temperature non-stationary nonlinear boundary value problem of heat conductivity of the frame and liquid phase with heat sources of chemical nature and sinks caused by water evaporation. The convergence of the problem solution scheme is confirmed in the process of modeling the hydration process of a cement composite at different steps in time and space.

Keywords: computer modeling, cement hydration, composite material, two-temperature heat balance equations, heat transfer problem, phase transformations, filtration.

Acknowledgements: This research was supported by funds provided through the Russian Federal Academic Leadership Program “Priority 2030” at the Immanuel Kant Baltic Federal University.

For citation: M. A. Dmitrieva, V. N. Leitsin, A. D. Kogai, “Scheme of solution of the heat and mass transfer problem in the hydration model of cement composite,” Numerical Methods and Programming, **26** (3), 254–266 (2025). doi 10.26089/NumMet.v26r318.

1. Введение. Одним из представителей реакционных композиционных материалов является цементный бетон, обладающий иерархической гетерогенной структурой, особенности формирования которой определяют конечные свойства материала. Создание строительных композитов с заданными свойствами является фундаментальной задачей, решение которой способствует возведению зданий и сооружений с повышенными эксплуатационными характеристиками. Данная проблема требует привлечения методов математического моделирования на этапе выявления роли различных физико-химических процессов в формировании структуры и свойств цементных композитов и технологических режимов производства. В настоящее время компьютерное моделирование применяется на стадии проектирования и расчета строительных конструкций, а при разработке материалов для их возведения проводятся, как правило, только лабораторные эксперименты в сочетании с методами регрессионного анализа [1]. Такое положение математического моделирования вызвано сложным многоуровневым строением композиционных материалов на основе цемента и многофазностью протекающих процессов, сопровождающих их твердение. Предпринимались множественные попытки математического описания процесса гидратации цементных композитов, которые способствовали углублению знаний о протекании реакции. Были описаны межчастичное взаимодействие между цементом и водой (гидратация) [2–5], процесс деструкции зерен цемента [6], образование продукта реакции на гидратированных поверхностях [7–9], влияние состава цемента на скорость реакции [10, 11], процессы перехода цементного раствора из жидкого состояния в твердое [12–14], зависимость скорости реакции гидратации от температуры и тепловыделения системы [15–17] и т.д. К достижениям в области моделирования процесса гидратации цементных систем также можно отнести доказательство применимости законов химической макрокинетики [18–21] и создание развитых компьютерных мо-

делей [22–24]. Однако в разработанных к настоящему времени моделях не хватает целостности описываемой картины физико-химических процессов, сопровождающих гидратацию, например, учета фильтрации жидкости по поровому пространству или изменения концентрации компонентов при испарении воды с поверхности композита, что в свою очередь делает актуальным развитие схемы решения задачи теплового баланса системы. В связи с этим целью настоящей работы является развитие представленной в [25] компьютерной модели, способной описывать процесс гидратации и предсказывать стадию реакции в зависимости от набора исходных факторов, с учетом новых блоков расчета, приближающих математическую модель к реальному сценарию твердения цементных композитов.

2. Физико-математическая модель. В соответствии с моделью связанных физико-химических процессов в реагирующих средах [25] цементный композит рассматривается как модельная гетерогенная смесь цемента и воды с инертным наполнителем (песком различной крупности и продуктом реакции); компоненты этой смеси обладают известными детерминированными структурными параметрами, физическими и химическими характеристиками. Перемешивание компонентов и сопровождающее его уплотнение смеси определяют первичную пористость и концентрационную дисперсию компонентов с учетом характерных размеров агломератов частиц. В качестве представительного объема реагирующей смеси выступает отдельная реакционная ячейка цементного композита размером $a \times a \times b$, представленная совокупностью мелких частиц цемента и более крупных частиц песка с каплями жидкой фазы в области d_0 , что обуславливается особенностями формирования материалов на основе цемента (рис. 1).

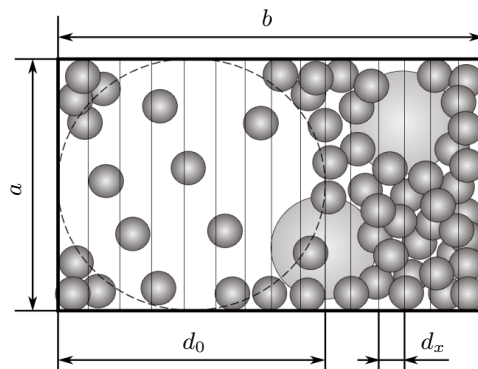


Рис. 1. Отдельная реакционная ячейка

Fig. 1. Separate reaction cell

Выбор направления моделирования физико-химических процессов полагается связанным с эффективным направлением массопереноса, вызванного фильтрацией воды по твердофазному каркасу, что позволяет рассматривать одномерное приближение процессов гидратации. При таком подходе все физико-химические превращения рассматриваются в одном направлении — по нормали \mathbf{n} к внешней поверхности композита и к сечению реагирующего слоя $a \times a$ — и учитываются как квазиодномерные. Модельная структура цементного композита рассматривается в виде совокупности представительных ячеек периодичности (рис. 2). Под реагирующим слоем понимается порошковый компакт постоянной толщины d_x , для каждого его сечения можно путем вычислений получить эффективные значения параметров состояния и структуры в соответствии со смесевой моделью.

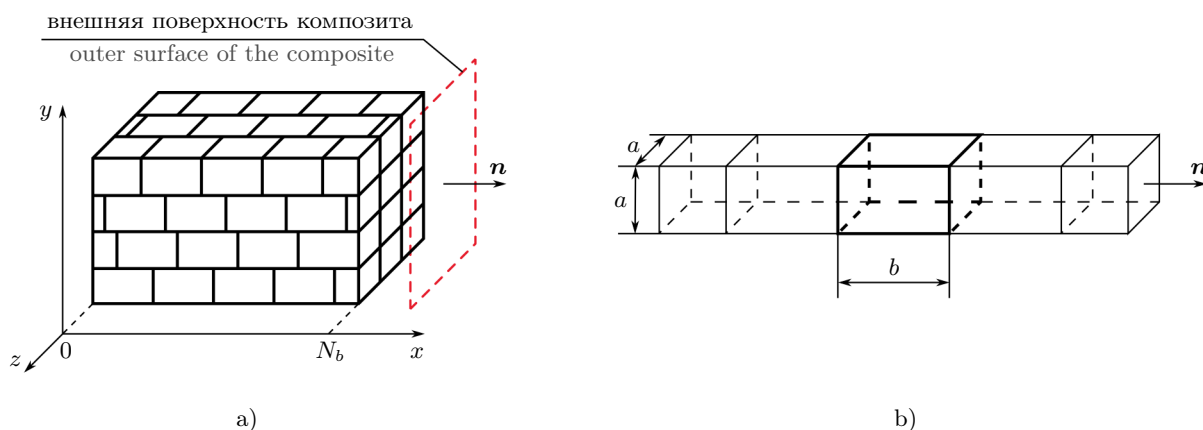


Рис. 2. Модель структуры цементного композита: а) слой среды;
б) характерная последовательность реакционных ячеек

Fig. 2. Model of the structure of cement composite: а) layer of the medium;
б) characteristic sequence of reaction cells



2.1. Моделирование фильтрационных процессов жидкой фазы. В главном направлении реализуется фильтрация воды по твердофазному каркасу, сформированному из частиц цемента и инертного наполнителя. Скорость фильтрации $v(x)$ оценивается в локальных сечениях реакционной ячейки через градиент давления жидкости ∇P_w и массовую силу g с привлечением закона Дарси:

$$-\nabla P_w + \rho_w g = F(|v|) \frac{v}{|v|},$$

где ρ_w — плотность жидкой фазы.

В случае медленных течений жидкости (для наблюдаемого малого числа Рейнольдса) силы сопротивления F при движении жидкости в пористой среде прямо пропорциональны динамической вязкости M и модулю скорости фильтрации $|v|$ [25, 26]:

$$F(v) = \left(\frac{M}{K} \right) v,$$

где K — коэффициент проницаемости пористой среды (проницаемость).

Известен ряд тезисов и выражений, основанных на эмпирических данных, для определения коэффициента проницаемости, среди которых можно выделить формулу Кармана–Козени [27], методы механики грунтов, основанные на решении решетчатых уравнений Больцмана [28], и другие запатентованные способы [29, 30]. В настоящей работе применяется формула О. Г. Мартыненко [27]:

$$K = \frac{d^2 \Pi^2}{180(1 - \Pi)^2},$$

где d — диаметр частиц инертного наполнителя, Π — относительный объем пор.

Необходимыми условиями для инициирования фильтрации жидкой фазы (воды) являются наличие открытой пористости $\Pi_{от}$ и градиент порового давления ∇P_w . Давление воды определяется аддитивным воздействием термокапиллярного и капиллярного давлений: $P_w = P_{tk} + P_k$.

В зависимости от условий формирования структуры цементных композитов отношение $\Pi_{от}$ к Π может принимать значения от 10 до 40% [34].

Термокапиллярное давление реализуется за счет разности коэффициентов температурного расширения компонентов и определяется как [31]

$$P_{tk} = [C_w \alpha_w - (C_s \alpha_s + \Pi_{от})] \frac{(T - T_{пл})}{1 - 2\nu} E,$$

где C_s и C_w — объемные концентрации твердофазных и жидкофазных компонентов, α_s и α_w — коэффициенты температурного расширения каркаса и жидкофазного компонента, $T_{пл}$ — температура плавления жидкофазного компонента (273 К), T — текущая температура, E — эффективный модуль упругости твердофазных компонентов, ν — эффективный коэффициент Пуассона твердофазных компонентов.

Капиллярное давление в соответствии с формулой Лапласа определяется как [32]

$$P_k = \frac{\sigma \cos \theta}{r_c}, \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, θ — угол смачивания или краевой угол на границе “жидкость–стенка капилляра” (для минеральных материалов $\cos \theta = 1$, что соответствует состоянию полного смачивания), r_c — эффективный радиус капилляра.

На каждом шаге по времени учитывается изменение концентраций всех компонентов вследствие фильтрационных процессов и химических превращений.

2.2. Тепловой баланс в модели гидратации. Конвективный массо- и теплоперенос, обусловленный фильтрацией жидкости по твердофазному каркасу, определяет решение задачи теплового баланса для температурных профилей каркаса T_s и жидкости T_w с установлением начального условия равенства температур $t = t^*$, $T_w = T_s(x)$, где $T_s(x)$ — исходное распределение температуры по толщине реагирующего слоя на момент времени t^* . Граничные условия имеют вид (рис. 2):

$$x = 0 : T_s = T_w = \tilde{T}; \quad x = Nb : \frac{\partial T_s}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T_w}{\partial x} = 0,$$

где N — число реакционных ячеек по толщине реагирующего слоя, \tilde{T} — начальная температура.

Баланс тепла в реагирующем слое с учетом экзотермичности химических превращений, фильтрации и фазовых переходов воды затворения, образования продукта химических превращений, подробно описанных в [25], может быть учтен в процессе решения двухтемпературной нестационарной нелинейной краевой задачи теплопроводности для каркаса и жидкости с источниками и стоками тепла:

$$(1 - \Pi_w) \rho_s c_s \frac{\partial T_s}{\partial t} + \alpha_v f_T (T_s - T_w) = (1 - \Pi_w) \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \right] + q^+ + q^-, \quad (2)$$

$$\Pi_w \rho_w c_w \frac{\partial T_w}{\partial t} - \alpha_v f_T (T_s - T_w) = \Pi_w \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda_w \frac{\partial T_w}{\partial x} \right] - c_w G_w \frac{\partial T_w}{\partial x}, \quad (3)$$

где ρ_s — эффективная плотность материала каркаса, ρ_w — плотность жидкой фазы, c_s — эффективная теплоемкость материала твердофазного каркаса, c_w — теплоемкость жидкой фазы, Π_w — эффективная пористость каркаса в микрослое (с учетом жидкости в порах), α_v — коэффициент объемного внутреннего теплообмена между жидкой фазой и каркасом, λ_s — эффективный коэффициент теплопроводности каркаса материала, λ_w — коэффициент теплопроводности жидкой фазы, $G_w = \rho_w \cdot v$ — расход жидкой фазы, f_T — относительная поверхность теплообмена в сечении слоя, q^+ — источники тепла, q^- — стоки тепла.

Эффективный коэффициент объемного внутреннего теплообмена α_v в локальных объемах реакционной ячейки в каждый момент времени определяется с применением модели зернистого слоя [35]. Коэффициенты теплопроводности определяются в [36] из решения модельных краевых задач теплопроводности через эффективный коэффициент теплопроводности каркаса λ_s :

$$\lambda_s = \lambda_z \frac{X(12 - 11\Pi) + 11\Pi - 6}{7X\Pi + 24 - 7\Pi} + \frac{\sqrt{[X(12 - 11\Pi) + 11\Pi - 6]^2 + (7X\Pi + 24 - 7\Pi)(X + 17 - 10\Pi)}}{7X\Pi + 24 - 7\Pi},$$

где $X = \frac{\lambda_z}{\lambda_w}$, λ_z — эффективный коэффициент теплопроводности зерна.

2.3. Источники и стоки тепла. Источники тепла q^+ связаны с тепловыделением при гидратации цемента в присутствии воды и определяются как

$$q^+ = Q \frac{dz}{dt},$$

где Q — теплота гидратации, z — степень превращения.

Теплота гидратации Q определяется на основе смесевой модели с учетом интенсивности реакции и тепловыделения каждого составляющего цемента [25]. Степень превращения z оценивается по количеству прореагировавшего цемента в каждый момент времени как отношение объема прореагировавшего материала к общему объему ячейки.

Стоки тепловой энергии связаны с фазовыми переходами воды в процессе испарения жидкости с модельной поверхности композиционного материала в течение гидратации. Особенностью описываемого процесса является то, что испарение воды инициируется с самого начала реакции, а не при достижении высокой температуры при дополнительном прогреве смеси. Движущей силой испарения воды является разность давлений между водяным паром на поверхности материала и водяным паром в воздухе над смоченной поверхностью. Математические описания скорости испарения жидкости $N_{\text{исп}}$ были представлены в работах Дж. Дальтона [37], К. А. Менцеля [38], Г. Н. Цедмана [39], С. В. Александровского [17] и др. В настоящей работе предлагается использование эмпирического выражения, предложенного М. Орвосом [40] для увлажненного материала:

$$N_{\text{исп}} = \frac{C_1 (p_{\text{sat},f} - \varphi p_{\text{sat},G})^{n_1}}{r_F},$$

где C_1 и n_1 — эмпирические константы, r_F — теплота парообразования, $p_{\text{sat},f}$ — парциальное давление воды (в насыщенном состоянии), $p_{\text{sat},G}$ — парциальное давление газа (в насыщенном состоянии), φ — относительная влажность. В соответствии с [40] $C_1 = 0.75810$, $n_1 = 0.70$.

Парциальное давление водяных паров в окружающем воздухе определяется соотношением [41]

$$p_{\text{sat},f} = 1.84 \cdot 10^{11} \exp \left(-\frac{5330}{T} \right).$$



Парциальное давление насыщенного водяного пара при испарении жидкости с поверхности материала итерационно уточняется в зависимости от температуры микрослоя, изменяющейся вследствие экзотермических процессов гидратации.

В модели учитывается унос тепловой энергии за счет стоков тепла на внешней границе. Для учета тепловых потерь необходимо предварительно определить энергию, требуемую для реализации фазового перехода в микрослой при испарении воды:

$$\beta = C_w r_F \rho_w.$$

Масса испарившейся воды:

$$m_{\text{исп}} = N_{\text{исп}} a^2 dt.$$

Объем испарившейся воды:

$$V_{\text{исп}} = \frac{N_{\text{исп}} a^2 dt}{\rho_w}.$$

Тогда изменение объемной концентрации воды в микрослой вследствие испарения определяется следующим образом:

$$\Delta C_w = \frac{V_w - V_{\text{исп}}}{a^2 dx} = C_w - C_{\text{исп}},$$

где $C_{\text{исп}}$ — объемная концентрация испарившейся воды, V_w — объем воды.

Считается, что локальные стоки энергии действуют до тех пор, пока энергия, требуемая для совершения фазового перехода по всему микрообъему, не исчерпает энергию источников:

$$\beta_m^n = \begin{cases} \beta_m^{n-1} - q_m^{+n}, & \text{если } q^+ \leq q^-, \\ 0, & \text{если } q^+ > q^-. \end{cases}$$

Тепловые потери на испарение воды с поверхности материала:

$$Q_{\text{исп}} = \frac{N_{\text{исп}} r_F dt}{dx}.$$

Тогда стоки тепла:

$$q^- = Q_{\text{исп}} \frac{C_w}{dt}.$$

3. Схема решения задачи теплопроводности.

Для численного решения задачи теплопроводности предлагается использовать устойчивые схемы [42, 43]. Применяется нелинейная схема итерационного уточнения эффективных характеристик микрослоев ячеек. В уравнениях теплового баланса дифференциальные операторы заменяются на их конечно-разностные аналоги на четырехточечном шаблоне $(n\tau, (m-1)h)$, $(n\tau, mh)$, $(n\tau, (m+1)h)$, $((n-1)\tau, mh)$, представленном на рис. 3. Используется двухслойная центрально-разностная схема, в которой три точки берутся на новом временном слое, одна точка — на предыдущем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &\approx \frac{T_m^n - T_m^{n-1}}{\tau}, \\ \frac{\partial T}{\partial x} &\approx \frac{T_{m+1}^n - T_{m-1}^n}{2h}, \\ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} &\approx \frac{T_{m+1}^n - 2T_m^n + T_{m-1}^n}{h^2}. \end{aligned}$$

Здесь n — координата по времени, m — координата по пространству, τ — шаг по времени, h — шаг по пространству (толщина микрослоя dx). Вариант численной схемы подразумевает постоянство шагов

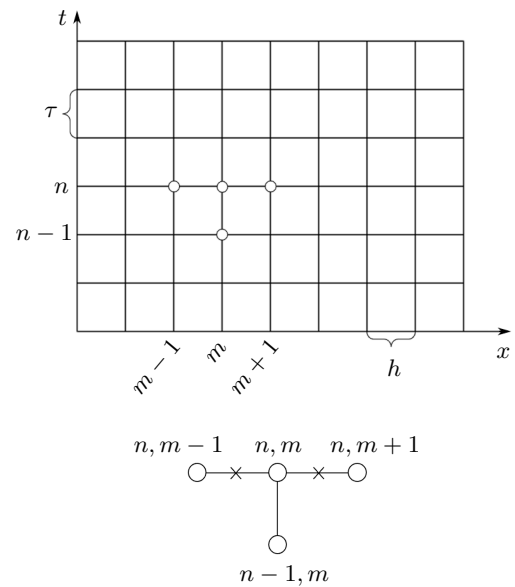


Рис. 3. Шаблон четырехточечной неявной схемы

Fig. 3. Four-point implicit circuit pattern

по времени и пространству. Величина шага по времени ограничивается условием предельно допустимого изменения концентрации компонентов за шаг по времени. При нарушении условия шаг по времени уменьшается и вычислительный эксперимент проводится заново. Порядок аппроксимации такой схемы: $O(\tau) + O(h^2)$ [26].

Система двухтемпературных уравнений теплового баланса (2), (3) заменяется конечно-разностными соотношениями:

$$\begin{aligned} (1 - \Pi_m^n) \rho_{s,m}^n c_{s,m}^n \frac{T_{s,m}^n - T_{s,m}^{n-1}}{\tau} + \alpha_{v,m}^n f_T (T_{s,m}^{n-1} - T_{w,m}^{n-1}) = \\ = \frac{(1 - \Pi_m^n)}{h^2} \left(\lambda_{s,m+1/2}^n (T_{s,m+1}^n - T_{s,m}^n) - \lambda_{s,m-1/2}^n (T_{s,m}^n - T_{s,m-1}^n) \right) + f_m^n, \\ \Pi_m^n \rho_{w,m}^n c_{w,m}^n \frac{T_{w,m}^n - T_{w,m}^{n-1}}{\tau} - \alpha_{v,m}^n f_T (T_{s,m}^{n-1} - T_{w,m}^{n-1}) = \\ = \frac{\Pi_m^n}{h^2} \left(\lambda_{w,m+1/2}^n (T_{w,m+1}^n - T_{w,m}^n) - \lambda_{w,m-1/2}^n (T_{w,m}^n - T_{w,m-1}^n) \right) - c_{w,m}^n G_{w,m}^n \frac{T_{w,m+1}^n - T_{w,m-1}^n}{2h}, \end{aligned}$$

где f_m^n — совокупность источников и стоков тепла.

Тепловые потери на испарение в модели принимаются с первых трех микрослоев.

Значения $\lambda_{m+1/2}^n$ и $\lambda_{m-1/2}^n$ соответствуют середине интервалов разбиения (обозначаются крестиками на рис. 3) и определяются как

$$\begin{aligned} \lambda_{m+1/2}^n &= \lambda \left(x_{m+1/2}, t + \tau, \frac{1}{2} (T_m^n + T_{m+1}^n) \right), \\ \lambda_{m-1/2}^n &= \lambda \left(x_{m-1/2}, t + \tau, \frac{1}{2} (T_{m-1}^n + T_m^n) \right). \end{aligned}$$

Граничные условия записываются в следующем виде:

$$T_{w,0}^n = T_{s,0}^n = \tilde{T}, \quad \frac{T_{s,M+1}^n - T_{s,M-1}^n}{2h} = 0, \quad \frac{T_{w,M+1}^n - T_{w,M-1}^n}{2h} = 0.$$

Для решения системы конечно-разностных уравнений применяется метод прогонки. На каждом шаге по времени реализуется итерационное уточнение теплофизических эффективных характеристик среды (λ, ρ, c) , зависящих от температуры и концентрации компонентов (включая продукт гидратации).

Достоверность результатов, полученных с использованием построенной схемы, реализующей предложенный алгоритм решения краевой задачи теплопереноса, оценивается по результатам численного решения нестационарной задачи теплопроводности, имеющей аналитическое решение. В процессе вычислительного эксперимента была подтверждена сходимость и устойчивость численной схемы решения комплексной задачи связанных физико-химических процессов, сопровождающих гидратацию цемента.

4. Вычислительный эксперимент. Рассматривается задача о гидратации модельной цементно-песчаной смеси с водоцементным отношением В/Ц = 0.5 и отношением цемента к песку равным 1 : 3. Начальная пористость принята 20% от общего объема композита. Характеристики цемента и песка принимаются в соответствии с минеральным составом. На основании их теплофизических характеристик рассчитываются эффективные параметры твердофазного каркаса. Для жидкой фазы учитывается изменение параметров в зависимости от температуры.

Оценка сходимости предложенной вычислительной схемы выполнена для процесса гидратации цементной композитной системы в присутствии песка при следующих структурных параметрах: $b/a = 1.2$ (при $b = 0.05$ м), среднее значение относительного объема пор $\Pi_0 = 0.2$, диаметр частиц цемента $d_{\text{цем}} = 15 \cdot 10^{-6}$ м, диаметр частиц песка $d = 1 \cdot 10^{-3}$ м с начальной температурой 293 К. Рассмотрено несколько расчетных случаев с определенным числом разбиений n' реакционной ячейки (по длине b) с соответствующим им шагом по времени τ : 1) $n' = 45$, $\tau = 2 \cdot 10^{-1}$ с; 2) $n' = 90$, $\tau = 1 \cdot 10^{-1}$ с; 3) $n' = 180$, $\tau = 5 \cdot 10^{-2}$ с.

Интегральными характеристиками процесса гидратационных превращений в исследуемой гетерогенной смеси могут служить параметр прироста массовой доли продукта реакции μ на момент времени



Таблица 1. Интегральные характеристики процесса гидратации

Table 1. Integral characteristics of the hydration process

Число разбиений n' / шаг по времени τ , с Number of partitions n' / time step τ , s	μ	$\dot{\mu}_{0.2}, \text{c}^{-1}$ $\dot{\mu}_{0.2}, \text{s}^{-1}$
$45 / 2 \cdot 10^{-1}$	0.204	$2.02 \cdot 10^{-5}$
$90 / 1 \cdot 10^{-1}$	0.208	$2.07 \cdot 10^{-5}$
$180 / 5 \cdot 10^{-2}$	0.205	$2.03 \cdot 10^{-5}$

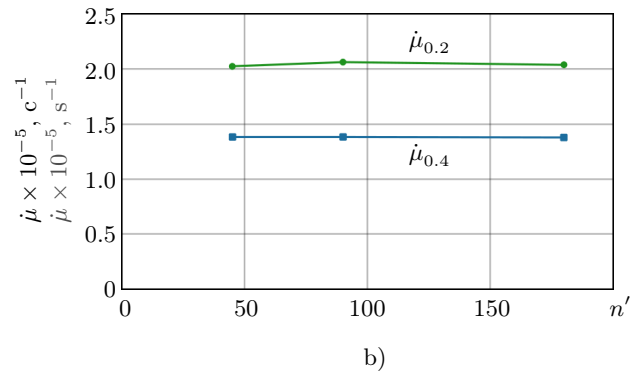
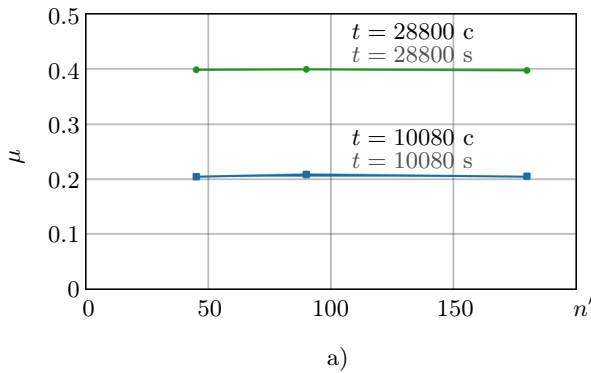


Рис. 4. Графики интегральных характеристик: а) зависимость массовой доли цементного камня от числа разбиений ячейки n' в разные моменты времени; б) зависимость стартовой интенсивности химических превращений от числа разбиений ячейки n'

Fig. 4. Graphs of integral characteristics: a) dependence of the mass fraction of cement stone on the number of cell divisions n' at different moments in time; b) dependence of the starting intensity of chemical transformations on the number of cell divisions n'

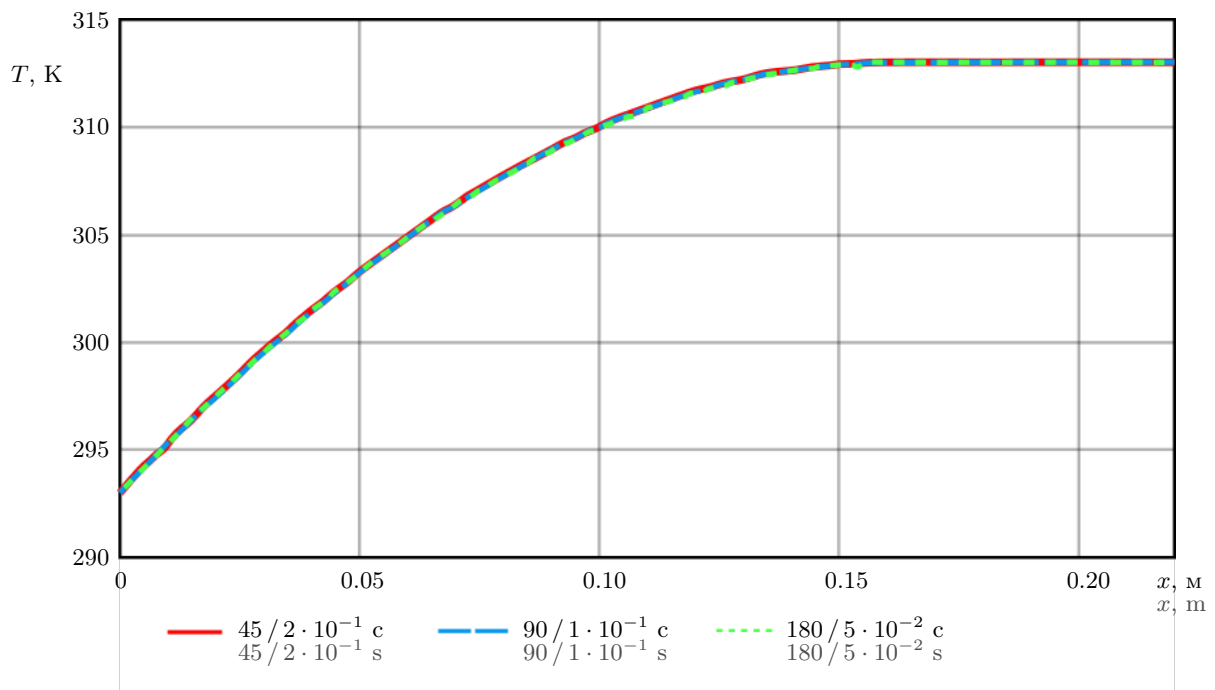


Fig. 5. Graph of temperature distribution in the reacting layer depending on the coordinate x , m

10080 с и стартовая интенсивность химических превращений $\dot{\mu}_{0,2}$, характеризующая скорость достижения 20% массового приращения продукта гидратации. Результаты представлены в табл. 1.

Наблюдается сходимость результатов методики компьютерного моделирования, реализующей изложенную выше модель реакционного композиционного материала. На рис. 4 а, б представлены графики зависимости указанных выше интегральных характеристик от числа разбиений реакционной ячейки. На рис. 5 показаны распределения температуры по толщине реагирующего слоя к моменту времени 28800 с.

Из представленных данных можно сделать вывод о сходимости процессов численного моделирования гидратации многокомпонентных композитных сред. Результаты решения модельной задачи согласуются с экспериментальными данными исследования гидратации цементного композита при разных температурах и водоцементных отношениях, что показано в [25]. Подобная проверка проводится для каждого вычислительного эксперимента.

5. Выводы. По итогам проведенных вычислений можно заключить, что предложенная схема решения задачи тепло- и массопереноса в модели гидратации цементного композита позволяет рассчитать распределение температур в материале с учетом конвективного тепло- и массопереноса в присутствии источников тепла химической природы, а также с учетом возможности испарения воды со смоченной поверхности. Значения температуры сходятся с уменьшением шагов по времени и пространству, что подтверждается итогами оценки сходимости реализованной схемы решения при моделировании процесса гидратации цементного композита. Приведен результат применения предложенной расчетной схемы к моделированию процессов гидратации цементных композитов с учетом концентрационной неоднородности, тепло- и массопереноса, фильтрационных процессов, фазовых переходов и химических превращений. Реализуемый порядок аппроксимации разработанной схемы согласуется с теоретическим.

Список литературы

1. Смирнов В.А., Королев Е.В., Евстигнеев А.В. Моделирование и инструментальные средства численного анализа в нанотехнологии материаловедения: обзор // Нанотехнологии в строительстве. 2014. **6**, № 5. 34–47.
2. Kondo R., Ueda S. Kinetics and mechanism of the hydration of cements // Proc. Fifth Int. Symposium on the Chemistry of Cements. Tokyo, 1968. Vol. 2, pp. 203–248. https://iccc-online.org/fileadmin/gruppen/iccc/ICCC05_1968.pdf. Cited June 23, 2025.
3. Pommersheim J.M., Clifton J.R. Mathematical modeling of tricalcium silicate hydration // Cement and Concrete Research. 1979. **9**, No. 6. 765–770. doi 10.1016/0008-8846(79)90072-3.
4. Pommersheim J.M., Clifton J.R. Mathematical modeling of tricalcium silicate hydration. II. Hydration sub-models and the effect of model parameters // Cement and Concrete Research. 1982. **12**, No. 6. 765–772. doi 10.1016/0008-8846(82)90040-0.
5. Будников П.П., Рояк С.М., Малинин Ю.С., Маянц М.М. Исследование кинетики гидратации минералов портландцементного клинкера при гидротермальной обработке // Докл. АН СССР. 1963. **148**, № 1. 91–94.
6. Филлимонова О.Н., Енютина М.В., Хвостов А.А., Рязжских В.И. Моделирование процесса деструкции частиц цемента в начальной стадии гидратации // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2019. **62**, No. 11. 138–142. doi 10.6060/ivkkt.20196211.5986.
7. Johnson W.A., Mehl R.F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth // Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng. 1939. **135**. 416–458.
8. Cahn J.W. The kinetics of grain boundary nucleated reactions // Acta Metall. 1956. **4**, No. 5. 449–459. doi 10.1016/0001-6160(56)90041-4.
9. Brown M., Dollimore D., Galwey A.K. Theory of solid-state reaction kinetics. Amsterdam: Elsevier, 1980. 41–72.
10. Несветаев Г.В., Та Ван Фан Тепловыделение при гидратации и предел прочности цементного камня // Наукоедение. 2013. № 3. 1–5. <https://naukovedenie.ru/PDF/29trgsu313.pdf>. Cited 23 June, 2025.
11. Schindler A.K., Folliard K.J. Heat of hydration models for cementitious materials // ACI Materials Journal. 2005. **102**, No. 1. 24–33.
12. Parrott L.J., Killoh D.C. Prediction of cement hydration // British Ceramic Proceedings. 1984. Issue 35. 41–53.
13. Pang X., Meyer C. Modeling cement hydration by connecting a nucleation and growth mechanism with a diffusion mechanism. Part II: Portland cement paste hydration // Sci. Eng. Compos. Mater. 2016. **23**, No. 6. 605–615. doi 10.1515/secm-2013-0259.
14. Bazant Z.P., Prasannan S. Solidification theory for concrete creep. I: Formulation // J. Eng. Mech. 1990. **115**, No. 8. 1691–1703. <http://cee.northwestern.edu/people/bazant/PDFs/Papers/250.pdf> Cited June 23, 2025.



15. Васильев П.И., Кононов Ю.И., Чирков Я.Н. Железобетонные конструкции гидротехнических сооружений. Киев: Высшая школа, 1982.
16. Окороков С.Д., Запорожец И.Д., Парийский А.А. Тепловыделение бетона. Ленинград–Москва: Стройиздат, 1966.
17. Александровский С.В. Расчёт бетонных и железобетонных конструкций на изменения температуры и влажности с учётом ползучести бетона. М.: НИИЖБ, 2004.
18. Федосов С.В., Бобылев В.И., Ибрагимов А.М., Козлова В.К., Соколов А.М. Моделирование набора прочности бетоном при гидратации цемента // Строительные материалы. 2011. 11. 38–41.
19. Poole J.L., Riding K.A., Folliard K.J., et al. Methods for calculating activation energy for Portland cement // ACI Mater. J. 2007. 104, No. 1. 303–311.
20. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона: избранные труды. Харьков: Факт, 2002.
21. Дмитриева М.А., Лейцин В.Н., Товпинец А.О., Панфилова А.Д. Подход к компьютерному моделированию процессов гидратации бетонных смесей // Труды конференции “Современные строительные материалы и технологии”, 25–28 мая 2021, Калининград. Калининград: Балтийский федер. унив. им. И. Канта, 2023. 30–39.
22. Bentz D.P. Three-dimensional computer simulation of Portland cement hydration and microstructure development // J. Am. Ceram. Soc. 1997. 80, No. 1. 3–21. doi 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02785.x.
23. Bentz D.P., Garboczi E.J. A digitized simulation model for microstructural development // Advances in Cementitious Materials – Ceramic Transactions. 1991. 16. 211–226.
24. Bullard J.W. A three-dimensional microstructural model of reactions and transport in aqueous mineral systems // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 2007. 15, No. 7. 711–738. doi 10.1088/0965-0393/15/7/002.
25. Дмитриева М.А., Лейцин В.Н., Козай А.Д., Товпинец А.О. Моделирование связанных процессов, сопровождающих набор ранней прочности цементной полифракционной системой // Вычислительная механика сплошных сред. 2024. 17, № 3. 347–361. doi 10.7242/1999-6691/2024.17.3.29.
26. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Моделирование механохимических процессов в реагирующих порошковых средах. Томск: Изд-во НТЛ, 2006.
27. Мартыненко О.Г., Павлюкевич Н.В. Тепло- и массоперенос в пористых средах // Инженерно-физический журнал. 1998. 71, № 1. 5–18.
28. Иванчик Е.А., Жиленков А.А. Новый метод определения коэффициента проницаемости пористых сред для оценки свойств грунта на примере Арктического региона // Российская Арктика. 2022. № 3. 21–29. doi 10.24412/2658-4255-2022-3-21-29.
29. Семена М.Г., Нищук А.П., Мельничук Г.А., Николаенко Ю.Е. Способ определения коэффициента проницаемости пористых материалов с известной средней пористостью. Авторское свидетельство № 744286. Дата регистрации 30.06.1980.
30. Юрьев А.В., Пустова Е.Ю., Звонков М.А. Способ определения коэффициента проницаемости при изменении термобарических условий на образцах керна. Патент № 2680843. Дата регистрации 28.02.2019.
31. Timokhin A.M., Knyazeva A.G. Modes of reaction front propagation in coupled thermal and mechanical model of solid-phase combustion // Chem. Phys. Reports. 1996. 15, No. 10. 1497–1514.
32. Slowik V., Schmidt M., Fritzsche R. Capillary pressure in fresh cement-based materials and identification of the air entry value // Cem. Concr. Compos. 2008. 30, No. 7. 557–565. doi 10.1016/j.cemconcomp.2008.03.002.
33. Nicos S.M., Chiara F.F. Capillary transport in mortars and concrete // Cem. Concr. Res. 1997. 27, No. 5. 747–760. doi 10.1016/S0008-8846(97)00052-5.
34. Троян В.В. Морозостойкость бетона как функция совместимости цемента и добавки // Вестник Полоцкого гос. унив. Строительство. Прикладные науки. 2014. 16. 49–53.
35. Гольдштик М.А. Процессы переноса в зернистом слое. Новосибирск: Институт теплофизики СО АН СССР, 1984.
36. Бувич Ю.А., Корнеев Ю.А. Эффективная теплопроводность дисперсной среды при малых числах Пекле // Инженерно-физический журнал. 1976. 31, № 4. 607–612.
37. Dalton J. Experimental essays on evaporation // Manchester Literary and Philosophical Society. 1802. 5. 536–602.
38. Menzel C.A. Causes and prevention of crack development in plastic concrete // Proc. Portland Cement Association. 1954. 130–136.
39. Penman H.L. Natural evaporation from open water, bare soil and grass // Proc. of the Royal Society of London, Series A. 1948. 193. 120–145. doi 10.1098/rspa.1948.0037.
40. Орвос М., Сзабо В., Пус Т. Скорость испарения со свободной поверхности нагретой жидкости // Прикладная механика и техническая физика. 2016. 57, № 6. 168–179. doi 10.15372/PMTF20160619.
41. Тепловая защита зданий: СП 50.13330.2012. М.: Минрегион России, 2012.
42. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука. 1978.

43. Вабищевич П.Н., Чернышов М.М. Разностные схемы с весами для моделирования течений жидкости в приближении мелкой воды // Вычислительные методы и программирование. 2023. 24, № 4. 450–462. doi 10.26089/NumMet.v24r431.

Получена
24 апреля 2025 г.

Принята
23 июня 2025 г.

Опубликована
18 июля 2025 г.

Информация об авторах

Мария Александровна Дмитриева — д.ф.-м.н., профессор; Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, ул. А. Невского, 14, 236041, Калининград, Российская Федерация.

Владимир Нояхович Лейцин — д.ф.-м.н., профессор; Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, ул. А. Невского, 14, 236041, Калининград, Российская Федерация.

Алина Дмитриевна Когай — ассистент; Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, ул. А. Невского, 14, 236041, Калининград, Российская Федерация.

References

1. V. A. Smirnov, E. V. Korolev, and A. V. Evstigneev, “The Review of the Modeling Methods and Numerical Analysis Software for Nanotechnology in Material Science,” *Nanotechnologies in Construction (Nanotekhnologii v Stroitel'stve)* **6** (5), 48–58 (2014). https://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-5-2014-pages-48-58/. Cited June 23, 2025. https://nanobuild.ru/en_EN/journal/Nanobuild-5-2014/48-58.pdf. Cited June 23, 2025.
2. R. Kondo and S. Ueda, “Kinetics and Mechanism of the Hydration of Cements,” in *Proc. of the Fifth Int. Symposium on Chemistry of Cements, Tokyo, Japan, October 7–11, 1968*, Volume 2, pp. 203–248 (1968). https://iccc-online.org/fileadmin/gruppen/iccc/ICCC05_1968.pdf. Cited June 23, 2025.
3. J. M. Pommersheim and J. R. Clifton, “Mathematical Modeling of Tricalcium Silicate Hydration,” *Cem. Concr. Res.* **9** (6), 765–770 (1979). doi 10.1016/0008-8846(79)90072-3.
4. J. M. Pommersheim and J. R. Clifton, “Mathematical Modeling of Tricalcium Silicate Hydration. II. Hydration Sub-models and the Effect of Model Parameters,” *Cem. Concr. Res.* **12** (6), 765–772 (1982). doi 10.1016/0008-8846(82)90040-0.
5. P. P. Budnikov, S. M. Royak, Yu. S. Malinin, and M. M. Mayants, “The Hydration Kinetics of Portland Cement Clinker Minerals in Hydrothermal Treatment,” *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **148** (1), 91–94 (1963).
6. O. N. Phillimonova, M. V. Enyutina, A. A. Khvostov, and V. I. Ryashskih, “Modeling the Process of Destruction of Cement Particles at the Initial Stage of Hydration,” *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **62** (11), 138–142 (2019). doi 10.6060/ivkkt.20196211.5986.
7. W. A. Johnson and R. F. Mehl, “Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth,” *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* **135**, 416–458 (1939).
8. J. W. Cahn, “The Kinetics of Grain Boundary Nucleated Reactions,” *Acta Metall.* **4** (5), 449–459 (1956). doi 10.1016/0001-6160(56)90041-4.
9. M. Brown, D. Dollimore, and A. K. Galwey, *Theory of Solid-State Reaction Kinetics* (Elsevier, Amsterdam, 1980), pp. 41–72.
10. G. V. Nesvetaev and Ta Van Fan, “Heat Release during Hydration and the Ultimate Strength of Cement Stone,” *Naukovedenie* №. 3, 1–5 (2013). <https://naukovedenie.ru/PDF/29trgsu313.pdf>. Cited 23 June, 2025.
11. A. K. Schindler and K. J. Folliard, “Heat of Hydration Models for Cementitious Materials,” *ACI Mater. J.* **102** (1), 24–33 (2005).
12. L. J. Parrott and D. C. Kiloh, “Prediction of Cement Hydration,” *Br. Ceram. Proc. Issue* **35**, 41–53 (1984).
13. X. Pang and C. Meyer, “Modeling Cement Hydration by Connecting a Nucleation and Growth Mechanism with a Diffusion Mechanism. Part II: Portland Cement Paste Hydration,” *Sci. Eng. Compos. Mater.* **23** (6), 605–615 (2016). doi 10.1515/secm-2013-0259.
14. Z. P. Bazant and S. Prasannan, “Solidification Theory for Concrete Creep. I: Formulation,” *J. Eng. Mech.* **115** (8), 1691–1703 (1990). <http://cee.northwestern.edu/people/bazant/PDFs/Papers/250.pdf> Cited June 23, 2025.



15. P. I. Vasiliev, Yu. I. Kononov, and Ya. N. Chirkov, *Reinforced Concrete Structures of Hydraulic Structures* (Vysshaya Shkola, Kyiv, 1982) [in Russian].
16. S. D. Okorokov, I. D. Zaporozhets, and A. A. Pariyskiy, *Heat Generation of Concrete* (Stroyizdat, Leningrad–Moscow, 1966) [in Russian].
17. S. V. Aleksandrovsky, *Calculation of Concrete and Reinforced Concrete Structures for Changes in Temperature and Humidity, Taking into Account Concrete Creep* (Inst. Reinforced Concrete, Moscow, 2004) [in Russian].
18. S. V. Fedosov, V. I. Bobylev, A. M. Ibragimov, et al., “Modeling of Concrete Strength Gain during Cement Hydration,” *Building Materials* (Stroitel'nye materialy). **11**, 38–41 (2011).
19. J. L. Poole, K. A. Riding, K. J. Folliard, et al., “Methods for Calculating Activation Energy for Portland Cement,” *ACI Mater. J.* **104** (1), 303–311 (2007).
20. A. V. Ushero-Marshak, *Calorimetry of Cement and Concrete: Selected Works* (Fact Publ., Kharkiv, 2002) [in Russian].
21. M. A. Dmitrieva, V. N. Leitsin, A. O. Tovpinets, and A. D. Panfilova, “An Approach to Computer Modeling of Concrete Mixture Hydration Processes,” in *Proc. Conf. on Modern Building Materials and Technologies, Kaliningrad, Russia, May 25–28, 2021* (IKBFU, Kaliningrad, 2023), pp. 30–39.
22. D. P. Bentz, “Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development,” *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1), 3–21 (1997). doi [10.1111/j.1151-2916.1997.tb02785.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02785.x).
23. D. P. Bentz and E. J. Garboczi, “A Digitized Simulation Model for Microstructural Development,” *Adv. Cem. Mater. – Ceram. Trans.* **16**, 211–226 (1991).
24. J. W. Bullard, “A Three-Dimensional Microstructural Model of Reactions and Transport in Aqueous Mineral Systems,” *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **15** (7), 711–738 (2007). doi [10.1088/0965-0393/15/7/002](https://doi.org/10.1088/0965-0393/15/7/002).
25. M. A. Dmitrieva, V. N. Leitsin, A. D. Kogai, and A. O. Tovpinets, “Modeling of Coupled Processes Accompanying the Early Strength Gain of a Cement Polyfractional System,” *Computational Continuum Mechanics* (Vychislitel'naya Mekhanika Sploshnyh Sred). **17** (3), 347–361 (2024). doi [10.7242/1999-6691/2024.17.3.29](https://doi.org/10.7242/1999-6691/2024.17.3.29).
26. V. N. Leitsin and M. A. Dmitrieva, *Modeling of Mechanochemical Processes in Reacting Powder Media* (NTL Press, Tomsk, 2006) [in Russian].
27. O. G. Martynenko and N. V. Pavlyukevich, “Heat and Mass Transfer in Porous Media,” *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal* **71**, N 1, 5–18 (1998) [*J. Eng. Phys. Thermophys.* **71** (1), 1–13 (1998)]. doi [10.1007/BF02682488](https://doi.org/10.1007/BF02682488).
28. E. A. Ivanchik and A. A. Zhilenkov, “A New Method for Determining the Permeability Coefficient of Porous Media for Assessing Soil Properties Using the Example of the Arctic Region,” *Russian Arctic* (Rossijskaya Arktika). No. 3, 21–29 (2022). doi [10.24412/2658-4255-2022-3-21-29](https://doi.org/10.24412/2658-4255-2022-3-21-29).
29. M. G. Semena, A. P. Nishchik, G. A. Melnichuk, and Yu. E. Nikolaenko, *Method for Determining the Permeability Coefficient of Porous Materials with Known Average Porosity*, Author's Certificate No. 744286. Date of Registration: June 30, 1980.
30. A. V. Yuryev, E. Yu. Pustova, and M. A. Zvonkov, *Method for Determining the Permeability Coefficient when Changing the Thermobaric Conditions on Core Samples*, Patent No. 2680843. Date of Registration: February 28, 2019.
31. A. M. Timokhin and A. G. Knyazeva, “Modes of Reaction front Propagation in Coupled Thermal and Mechanical Model of Solid-Phase Combustion,” *Chem. Phys. Reports* **15** (10), 1497–1514 (1996).
32. V. Slowik, M. Schmidt, and R. Fritsch, “Capillary Pressure in Fresh Cement-Based Materials and Identification of the Air Entry Value,” *Cem. Concr. Compos.* **30** (7), 557–565 (2008). doi [10.1016/j.cemconcomp.2008.03.002](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.03.002).
33. S. M. Nicos and F. F. Chiara, “Capillary Transport in Mortars and Concrete,” *Cem. Concr. Res.* **27** (5), 747–760 (1997). doi [10.1016/S0008-8846\(97\)00052-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00052-5).
34. V. V. Troyan, “Frost Resistance of Concrete as a Function of Compatibility of Cement and Admixture,” *Bull. Polotsk State Univ. Ser. F. Construction. Applied Sciences* (Vestnik Polotskogo Gos. Univ. Stroitel'stvo. Prikladnye Nauki). **16**, 49–53 (2014).
35. M. A. Goldshtik, *Transfer Processes in the Granular Layer* (Inst. of Thermal Physics, Novosibirsk, 1984) [in Russian].
36. Yu. A. Buevich and Yu. A. Korneev, “Effective Thermal Conductivity of a Dispersed Medium at Low Peclet Numbers,” *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal* **31** (4), 607–612 (1976).
37. J. Dalton, “Experimental Essays on Evaporation,” *Manch. Lit. Philos. Soc.* **5**, 536–602 (1802).
38. C. A. Menzel, “Causes and Prevention of Crack Development in Plastic Concrete,” *Proc. Portland Cement Association*, 130–136 (1954).

39. H. L. Penman, “Natural Evaporation from Open Water, Bare Soil and Grass,” Proc. of the Royal Society of London, Series A. **193**, 120–145 (1948). doi [10.1098/rspa.1948.0037](https://doi.org/10.1098/rspa.1948.0037).
40. M. Örvös, V. Szabó, and T. Poós, “Rate of Evaporation from the Free Surface at a Heated Liquid,” Zh. Prikl. Mekh. Tekh. Fiz. **57** (6), 168–179 (2016) [J. Appl. Mech. Tech. Phys. **57** (6), 1108–1117 (2016)]. doi [10.1134/S0021894416060195](https://doi.org/10.1134/S0021894416060195)
41. Thermal protection of buildings: SP 50.13330.2012. Ministry of Regional Development of Russia. Moscow, 2012.
42. N. N. Kalitkin, *Numerical Methods* (Nauka, Moscow, 1978) [in Russian].
43. P. N. Vabishchevich and M. M. Chernyshov, “Difference Schemes with Weights for Modelling Fluid Flows in the Shallow Water Approximation,” Numerical Methods and Programming (Vychislitel’nye Metody i Programmirovaniye). **24** (4), 450–462 (2023). doi [10.26089/NumMet.v24r431](https://doi.org/10.26089/NumMet.v24r431).

Received
April 24, 2025

Accepted
June 23, 2025

Published
July 18, 2025

Information about the authors

Maria A. Dmitrieva — Dr. Sci., Professor; Immanuel Kant Baltic Federal University, ulitsa A. Nevskogo, 14, 236041, Kaliningrad, Russia.

Vladimir N. Leitsin — Dr. Sci., Professor; Immanuel Kant Baltic Federal University, ulitsa A. Nevskogo, 14, 236041, Kaliningrad, Russia.

Alina D. Kogai — Assistant Lecturer; Immanuel Kant Baltic Federal University, ulitsa A. Nevskogo, 14, 236041, Kaliningrad, Russia.