

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ ЧАСТИЦ ЦЕМЕНТА В НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ГИДРАТАЦИИ

О.Н. Филимонова, М.В. Енютина, А.А. Хвостов, В.И. Ряжских

Ольга Николаевна Филимонова *, Марина Викторовна Енютина

Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», ул. Старых Большевиков, 54А, Воронеж, Российская Федерация, 394064

E-mail: olga270757@rambler.ru *, maryena63@mail.ru

Анатолий Анатольевич Хвостов, Виктор Иванович Ряжских

Кафедра прикладной математики и механики, Воронежский государственный технический университет, Московский просп., 14, Воронеж, Российская Федерация, 394026

E-mail: khvtol1974@yandex.ru, ryashskih_vi@mail.ru

Представлено обоснование существования периода деструкции частиц цемента при гидратации бетона на осколки, по размеру существенно больше средних размеров молекул. Принята идеализированная структура ячеечного представления для зерна цемента и окружающей его воды в виде вложенных сфер, причем внешняя сфера не изменяет своих координат, а внутренняя сфера, имитирующая зерно цемента, с течением процесса уменьшается за счет переноса образующихся осколков в межсферическое пространство, заполненное водой. Сделано допущение, что концентрационное поле однородно и изменяется по радиусу. Процесс дробления описан с использованием физической модели «псевдорастворения» и базируется на формулировке закона Фика. Путем введения скорости деструкции, связанной с перемещением межфазной границы, сформулирована математическая модель в виде начально-краевой задачи для уравнения диффузионного типа в сферической системе координат. Введением специальной системы координат сформулированная начально-краевая задача трансформирована в задачу с фиксированными границами. Интегрирование полученной системы выполнено численно с помощью явной конечно-разностной схемы. Вычислительный эксперимент подтвердил работоспособность предложенного алгоритма, что позволило провести качественный анализ модели, который показал корректность допущений, принятых при формулировке математической модели. Установлено, что в сферической ячейке, содержащей среднестатистическое цементное зерно, осколки локализируются вблизи межфазной поверхности из-за слабого влияния диффузионного механизма переноса. Проведена оценка среднего размера осколков, которые существенно больше среднемолекулярного размера, что дополнительно подтвердило гипотезу существования периода деструкции зерен цемента в начальной стадии гидратации бетона.

Ключевые слова: частицы цемента, гидратация, диффузия, модель с движущейся межфазной границей

MODELING PROCESS OF DESTRUCTION OF PARTICLES OF CEMENT AT INITIAL STAGE OF HYDRATION

O.N. Filimonova, M.V. Enyutina, A.A. Khvostov, V.I. Ryashskih

Olga N. Filimonova *, Marina V. Enyutina

Military Training and Research Center of the Air Force, Air Force Academy named after Professor N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin», Starykh Bolsheviks st., 54A, Voronezh, 394064, Russia

E-mail: olga270757@rambler.ru *, maryena63@mail.ru

Anatoly A. Khvostov, Viktor I. Ryashskih

Department of Applied Mathematics and Mechanics, Voronezh State Technical University, Moscovskiy ave., 14, Voronezh, 394024, Russia

E-mail: khvtol1974@yandex.ru, ryashskih_vi@mail.ru

The substantiation the existence of the destruction period of cement particles during the hydration of concrete into fragments, in size significantly larger than the average size of molecules is presented. An idealized structure of the cell representation for the cement grain and the water surrounding it in the form of nested spheres is adopted. The outer sphere does not change its coordinates, and the inner sphere imitating the cement grain decreases in the course of the process due to the transfer of the formed fragments into the inter-spherical space filled with water. The assumption is made that the concentration field is uniform and varies along the radius. The crushing process is described using a physical model of "pseudo-dissolution" and is based on the formulation of Fick's law. By introducing the rate of destruction associated with the movement of the interfacial boundary, a mathematical model is formulated in the form of an initial boundary value problem for the diffusion-type equation in a spherical coordinate system. By introducing a special coordinate system, the formulated initial-boundary value problem is transformed into a problem with fixed boundaries. Integration of the obtained system is performed numerically using an explicit finite-difference scheme. The computational experiment confirmed the efficiency of the proposed algorithm, which allowed to conduct a qualitative analysis of the model, which showed the correctness of the assumptions made in the formulation of the mathematical model. It is found that in a spherical cell containing an average cement grain, the fragments are localized near the interfacial surface due to the weak influence of the diffusion transfer mechanism. The estimation of the average size of the fragments, which are significantly larger than the average molecular size, further confirmed the hypothesis of the existence of the period of destruction of cement grains in the initial stage of concrete hydration.

Key words: cement particles, hydration, diffusion, model with moving interphase border

Для цитирования:

Филимонова О.Н., Енютина М.В., Хвостов А.А., Рязских В.И. Моделирование процесса деструкции частиц цемента в начальной стадии гидратации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 138–142

For citation:

Filimonova O.N., Enyutina M.V., Khvostov A.A., Ryashskih V.I. Modeling process of destruction of particles of cement at initial stage of hydration. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 11. P. 138–142

ВВЕДЕНИЕ

В основе получения бетонов различных сортов лежит процесс твердения, основанный на химической реакции гидратации составляющих цемента [1, 2], классический вид которой для основных компонентов (двух- и трехкальциевые силикаты, трехкальциевый алюминат, четырехкальциевый алюмоферрит) приведен в [3].

Образованные гидраты заполняют объем с цементом и водой в виде дисперсной твердой фракции с образованием связей между ними за счет вращающегося друг в друга кристаллов [4-6].

В этой связи наименее изученным является инициирующий механизм деструкции пористых частиц цемента для увеличения поверхности химического взаимодействия и начала реакции гидратации [7]. Причем в рамках принятой физической модели на этом этапе предполагается [8], что в водной среде во внутренних слоях частиц цемента возникают некомпенсированные заряды, которые и запускают процесс образования гидратов [9, 10]. Для оценки геометрических размеров водной ячейки, содержащей частицу цемента, примем, как и в [11, 12], что после помола цемента диаметр частиц находится в диапазоне $l \approx 1-100$ мкм. Если допустить равномерное распределение частиц по размерам,

то средний их диаметр равен $\bar{l} \approx 50$ мкм (соответственно радиус составляет $r_0 = 25$ мкм). Обозначив объем частицы и ячейки через $V_0 = 4/3\pi r_0^3$ и $V_c = 4/3\pi r_c^3$ (r_c – радиус ячейки), найдем объем воды в ячейке $V_w = 4/3\pi(r_0^3 - r_c^3)$. Как правило цементные частицы окружены водой затворения приблизительно на 60 об.% [13], откуда $V_w = 0,6V_c$ или $r_c = 68$ мкм. Отсюда становится ясным, что гипотетически должен существовать временной отрезок, на котором происходит механическое дробление частицы с диффузионным выравниванием концентрации осколков по объему ячейки. Движущая сила этого процесса может возникнуть, например, по причине капиллярного (внутрипорового) давления: в случае сферической межфазной границы радиуса r и жидкости с коэффициентом поверхностного натяжения σ из закона Лапласа [14] $p_\sigma = 2\sigma/r$ следует, что для воды при $r = 10$ нм величина p_σ составляет 150 атм. Такое давление гипотетически способно привести к разрушению частицы на более мелкие составляющие (осколки).

МОДЕЛЬ

Приведенные выше оценки позволяют имитировать процесс дробления процессом «псевдо-растворения» частицы и использовать формули-

ровку закона Фика для плотности массового потока [15]:

$$j = -D \text{grad}c, \quad (1)$$

в котором под D и c правомочно понимать коэффициент «эффективной» (конвективной) диффузии осколков и их локальную концентрацию.

Если и дальше проводить аналогию с процессом растворения, то необходимо использовать дополнительно к формуле (1) основной закон кинетики физического растворения по Шукареву [16]. Однако появляется неопределяемый для нашей постановки задачи параметр как концентрация насыщения из-за отсутствия физического смысла в этом случае. Поэтому вместо этого закона введем скорость деструкции v , связав ее с перемещением текущей координаты межфазной границы r_v , то есть

$$c(r_v, \tau) = c_0 \mathbf{1}(r_v), \quad (2)$$

где $r_v = r_0 - v\tau$; τ – время; r_0 – начальная координата межфазной границы; c_0 – концентрация осколков на межфазной границе; $\mathbf{1}(r_v)$ – функция Хэвисайда.

Представим схематически ячейку, окружающую зерно цемента, вложенными сферами (рис. 1).

Внешняя граница не изменяет своих координат, а внутренняя сфера, имитирующая зерно цемента с течением процесса, уменьшается за счет переноса осколков по диффузионному механизму в межсферическом пространстве, заполненном водой.

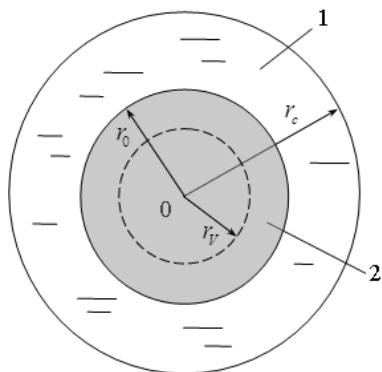


Рис. 1. Расчетная схема ячейки: вода (1); зерно цемента (2)
Fig. 1. Design scheme of the cell: water (1); cement grain (2)

Примем, что концентрационное поле однородно и изменяется только по радиусу, а D и v постоянны, тогда в сферической системе координат уравнение диффузионного переноса осколков в воде примет вид:

$$\frac{\partial c(r, \tau)}{\partial \tau} = D \left[\frac{2}{r} \frac{\partial c(r, \tau)}{\partial r} + \frac{\partial^2 c(r, \tau)}{\partial r^2} \right], \quad (3)$$

с начальным условием

$$c(r, 0) = 0, \quad (r_0 \leq r \leq r_c), \quad (4)$$

отсутствием переноса осколков через границу ячейки

$$\frac{\partial c(r_c, \tau)}{\partial r} = 0, \quad (5)$$

и с добавлением условия (2) при одновременном выполнении баланса по массе в ячейке

$$\frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_c} r^2 c(r, \tau) dr = C_0. \quad (6)$$

В безразмерном виде система (2)-(6) такова:

$$\frac{\partial C(R, \theta)}{\partial \theta} = \frac{2}{R} \frac{\partial C(R, \theta)}{\partial R} + \frac{\partial^2 C(R, \theta)}{\partial R^2}; \quad (7)$$

$$C(R, 0) = 0, \quad (1 \leq R \leq R_c); \quad (8)$$

$$\frac{\partial C(R_c, \theta)}{\partial R} = 0; \quad (9)$$

$$C(R_v, \theta) = \mathbf{1}(1 - K\theta); \quad (10)$$

$$3 \int_0^{R_c} R^2 C(R, \theta) dR = 1, \quad (11)$$

где $\theta = D\tau/r_0^2$; $R = r/r_0$; $C(R, \theta) = c(r, \tau)/c_0$; $R_c = r_c/r_0$; $R_v = r_v/r_0$; $K = vr_0/D$. Безразмерная величина K является единственным параметром модели, который имеет вполне ясный физический смысл: отношение интенсивности деструкции частицы цемента к интенсивности перемешивания водной среды в ячейке.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Переход к координатам [17]

$$\xi = \frac{R}{1 - K\theta}, \quad \eta = \theta \quad (12)$$

с Якобианом, отличным от нуля, трансформирует систему (7)-(11) в задачу с неподвижной границей:

$$\frac{\partial \Psi(\xi, \eta)}{\partial \eta} = \frac{1}{(1 - K\eta)} \left\{ \left[\frac{2}{\xi} - K\xi(1 - K\eta) \right] \frac{\partial \Psi(\xi, \eta)}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \Psi(\xi, \eta)}{\partial \xi^2} \right\}; \quad (13)$$

$$\Psi(\xi, 0) = 0; \quad (14)$$

$$\frac{\partial \Psi(\xi_c, \eta)}{\partial \xi} = 0; \quad (15)$$

$$\Psi(1, \eta) = 1; \quad (16)$$

$$3(1 - K\eta)^3 \int_0^{\xi_c} \xi^2 \Psi(\xi, \eta) d\xi = 1, \quad (17)$$

где $\xi_c = R_c/(1 - K\eta)$; относительно функции

$$\Psi(\xi, \eta) = C[R(\xi, \eta), \theta(\xi, \eta)]. \quad (18)$$

Система (13)-(17) проинтегрирована численно с заменой функции (18) сеточным аналогом, определенным в узлах (i, j) , $i=0, n$; $j=0, m$ области интегрирования $[1, \xi_c] \times [0, 1/K]$, при ее дискретизации шагами $\Delta\eta = 1/(Km)$, $\Delta\xi = [mR_c/(m - j) - 1]/n$

$$\Psi(\xi, \eta) = \Psi(\xi_i, \eta_j) = \Psi(i\Delta\xi, j\Delta\eta) = \Psi_i^j \quad (19)$$

и с аппроксимацией производных от Ψ конечными разностями первого и второго порядка точности в направлении осей координат η и ξ соответственно по явной схеме:

$$\Psi_i^{j+1} = a_i \Psi_i^j + b_{ij} \Psi_{i+1}^j + c_{ij} \Psi_{i-1}^j, \quad (20)$$

$$(i = \overline{1, n-1}; j = \overline{0, m}); \quad (20)$$

$$\Psi_0^i = 0, \quad i = \overline{0, n}; \quad (21)$$

$$\Psi_n^j = \frac{1}{3} (4\Psi_{n-1}^j - \Psi_{n-2}^j), \quad j = \overline{0, m}; \quad (22)$$

$$\Psi_0^j = 1, \quad j = \overline{0, m};$$

$$a_i = \left[1 - \frac{2\Delta\eta}{\Delta\xi^2(1 - K\eta_j)^2} \right];$$

$$b_{ij} = \frac{\Delta\eta}{2\Delta\xi(1-K\eta_j)} \left[\frac{2}{\xi_i} - K\xi_i(1-K\eta_j) \right] + \frac{\Delta\eta}{\Delta\xi^2(1-K\eta_j)^2};$$

$$c_{ij} = \frac{\Delta\eta}{\Delta\xi^2(1-K\eta_j)^2} - \frac{\Delta\eta}{2\Delta\xi(1-K\eta_j)} \left[\frac{2}{\xi_i} - K\xi_i(1-K\eta_j) \right];$$

$$\xi_i = 1 + i\Delta\xi; \quad \eta_j = j\Delta\eta.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов (рис. 2) при безразмерных радиусах ячейки $R_c = 2$ и зерна цемента $R = 1$ в начальный момент времени показали, что гидродинамическая обстановка является определяющим фактором на распределение осколков в ячейке.

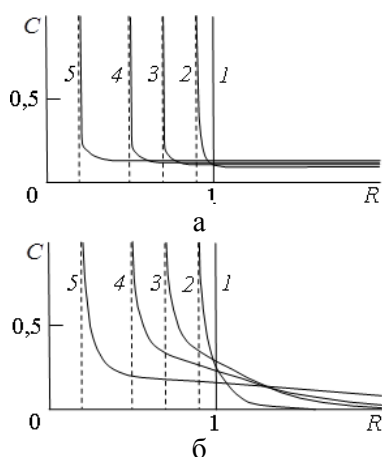


Рис. 2. Динамическое распределение безразмерной концентрации осколков в ячейке при $K=0,1$ (а) и $K=10$ (б) в моменты относительного времени θ : 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,05; 5 – 0,08
 Fig. 2. Dynamic distribution of dimensionless concentration of fragments in a cell at $K=0.1$ (a) and $K=10$ (б) at moments of relative time θ : 1 – 0; 2 – 0.01; 3 – 0.03; 4 – 0.05; 5 – 0.08

При $K < 1$ (перенос осколков по диффузионному механизму превалирует над переносом их за счет интенсивной деструкции цементного зерна) происходит быстрое достижение однородности концентрационного поля осколков. При $K > 1$ наблюдается концентрирование осколков у поверхности раздела фаз. Согласно [18] начальный период гидратации длится примерно 4-6 мин, тогда с учетом того, что безразмерное время достижения

уменьшения цементного зерна наполовину первоначального радиуса [19, 20] составит 0,05, получим $D = \frac{\theta^* r_0^2}{\tau^*} = \frac{0,05 \cdot (25 \cdot 10^{-6})^2}{300} = 1,04 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, при этом средняя скорость деструкции цементного зерна есть

$$v = \frac{r_0}{2\tau^*} = \frac{1,25 \cdot 10^{-6}}{300} = 4,17 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Таким образом, параметр модели будет равен

$$K = \frac{vr_0}{D} = \frac{4,17 \cdot 10^{-8} \cdot 25 \cdot 10^{-6}}{1,04 \cdot 10^{-13}} = 10,02,$$

что существенно больше 1. Следовательно, практически всегда создаются условия для неравномерного распределения осколков в пространстве между зернами цемента. Если воспользоваться формулой Стокса-Эйнштейна, описывающей диффузию сферических частиц в жидкости [21], то можно получить оценку среднего радиуса осколков

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\mu\eta},$$

где $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – константа Больцмана; $T = 293 \text{ К}$ – температура смеси; $\mu = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ – коэффициент динамической вязкости, откуда $r = 2,06 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, что существенно больше среднемoleкулярного размера, равного $1,38 \text{ \AA}$, а это подтверждает гипотезу о существовании периода деструкции зерен цемента в начальной стадии гидратации бетона.

ВЫВОДЫ

Проведенный анализ с помощью предложенной математической модели «псевдорастворения» диффузионного типа с движущейся межфазной границей при принятой структуре области в виде сферической ячейки, содержащей среднестатистическое цементное зерно, показал, что осколки при деструкции существенно больше среднемoleкулярного размера, которые локализуются вблизи поверхности цементного зерна из-за незначительного влияния диффузионного механизма переноса. Полученный результат может быть использован в виде инструментария для возможного управления реакцией гидратации с целью повышения качества бетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Brandt A.M.** Cement-based composites: materials, mechanical properties and performance. New York: Taylor&Francis. 2009. 526 p.
2. **Брыков А.С.** Гидратация портландцемента. СПб.: СПбГТИ(ТУ). 2008. 30 с.
3. **Locher F.W.** Cement: principles of production and use. Düsseldorf, Germany: VerlagBau+Technik. 2000. 480 p.
4. **Basheer P.M.** Permeation analysis. Hand book of analytical techniques in concrete science and technology. NY: Elsevier. 2001. P. 658-737.

REFERENCES

1. **Brandt A.M.** Cement-based composites: materials, mechanical properties and performance. New York: Taylor&Francis. 2009. 526 p.
2. **Brykov A.S.** Hydration of Portland cement. SPb.: SPbSTI(TU). 2008. 30 p. (in Russian).
3. **Locher F.W.** Cement: principles of production and use. Düsseldorf, Germany: VerlagBau+Technik. 2000. 480 p.
4. **Basheer P.M.** Permeation analysis. Hand book of analytical techniques in concrete science and technology. NY: Elsevier. 2001. P. 658-737.

5. **Kubissa W., Pacewska B., Wilinska I.** Comparative investigations of some properties related to durability of cement concretes containing different fly ashes. *Adv. Mater. Res.* 2014. N 1054. P. 154-161.
6. **Liu J., Li Y., Ouyang P., Yang Y.** Hydration of the silica fume – Portland cement binary system of lower temperature. *Construct. Build. Mater.* 2015. V. 93. P. 919-925.
7. **Peterson V.K., Juenger M.C.** Hydration of tricalcium silicate: effects of CaCl_2 and sucrose on reaction kinetics and product formation. *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 5798-5804.
8. **Thomas J.J.** A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. *V. Amer. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. N 10. P. 3282-3288.
9. **Lothenbach B., Glasser F.P.** Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement Concr. Res.* 2008. V. 38. N 1. P. 1-18.
10. **Lothenbach B., Winnefeld F.** Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement Concr. Res.* 2006. V. 36. N2. P. 209-226.
11. **Weerd K.D., Haha M.B., Saout G.L., Kjellsen K.O., Justnes H., Lothenbach B.** Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cement Concr. Res.* 2011. V. 41. N 3. P. 279-291.
12. **Болотских О.Н.** Европейские методы физико-механических испытаний цемента. М.: Тестино. 2015. 88 с.
13. Серия «Строитель». Бетоны. Материалы. Технологии. Оборудование. М.: Стройинформ, Ростов-н/Д.: Феникс. 2006. 424 с.
14. **Сумм Б.Д.** Основы коллоидной химии. М.: Академия. 2006. 240 с.
15. **Цветков Ф.Ф., Григорьев Б.А.** Теплообмен. М.: МЭИ. 2005. 550 с.
16. **Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д.** Растворение твердых веществ. М.: Химия. 1977. 272 с.
17. **Starov V., Ivanov I.** Fluid mechanics of surfactant and polymer solutions. NY: Springer. 2014. 173 p.
18. **Maekawa K., Ishida T., Kishi T.** Multi-Scale modeling of structural concrete. NY: Taylor&Francis. 2009. 672 p.
19. **Liu Z., Sha A., Hu L., Lu Y., Jiao W., Tong Z., Gao J.** Kinetic and thermodynamic modeling of Portland cement hydration at low temperatures. *Chem. Papers.* 2017. V. 71. N 4. P. 741-751.
20. **Waug X.** Modeling of hydration, compressive strength, and carbonation of Portland-Limestone cement (PLC) concrete. *Materials.* 2017. V. 10. N 2. P. 115.
21. **Чернов И.П., Тюрин Ю.И., Крючков Ю.Ю.** Физика. Молекулярная физика. Термодинамика. СПб.: Лань. 2008. 288 с.
5. **Kubissa W., Pacewska B., Wilinska I.** Comparative investigations of some properties related to durability of cement concretes containing different fly ashes. *Adv. Mater. Res.* 2014. N 1054. P. 154-161.
6. **Liu J., Li Y., Ouyang P., Yang Y.** Hydration of the silica fume – Portland cement binary system of lower temperature. *Construct. Build. Mater.* 2015. V. 93. P. 919-925.
7. **Peterson V.K., Juenger M.C.** Hydration of tricalcium silicate: effects of CaCl_2 and sucrose on reaction kinetics and product formation. *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 5798-5804.
8. **Thomas J.J.** A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. *V. Amer. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. N 10. P. 3282-3288.
9. **Lothenbach B., Glasser F.P.** Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement Concr. Res.* 2008. V. 38. N 1. P. 1-18.
10. **Lothenbach B., Winnefeld F.** Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement Concr. Res.* 2006. V. 36. N2. P. 209-226.
11. **Weerd K.D., Haha M.B., Saout G.L., Kjellsen K.O., Justnes H., Lothenbach B.** Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cement Concr. Res.* 2011. V. 41. N 3. P. 279-291.
12. **Bolotskikh O.N.** European methods of physical and mechanical testing of cement. M.: Testino. 2015. 88 p. (in Russian).
13. A Series of "Builder". Concretes. Materials. Technologies. Equipment. M.: Stroyinform, Rostov-n/D.: Fenix. 2006. 424 p. (in Russian).
14. **Summ B.D.** Fundamentals of colloid chemistry. M.: Academy. 2006. 240 p. (in Russian).
15. **Tsvetkov F.F., Grigoriev B.A.** Heat and mass transfer. M.: MEI. 2005. 550 p. (in Russian).
16. **Akselrud G.A., Molchanov A.D.** Dissolution of solids. M.: Khimiya. 1977. 272 p. (in Russian).
17. **Starov V., Ivanov I.** Fluid mechanics of surfactant and polymer solutions. NY: Springer. 2014. 173 p.
18. **Maekawa K., Ishida T., Kishi T.** Multi-Scale modeling of structural concrete. NY: Taylor&Francis. 2009. 672 p.
19. **Liu Z., Sha A., Hu L., Lu Y., Jiao W., Tong Z., Gao J.** Kinetic and thermodynamic modeling of Portland cement hydration at low temperatures. *Chem. Papers.* 2017. V. 71. N 4. P. 741-751.
20. **Waug X.** Modeling of hydration, compressive strength, and carbonation of Portland-Limestone cement (PLC) concrete. *Materials.* 2017. V. 10. N 2. P. 115.
21. **Chernov I.P., Tyurin Yu.I., Kryuchkov Yu.Yu.** Physics. Molecular physics. Thermodynamics. SPb.: Lan. 2008. 288 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 25.01.2019
Принята к опубликованию 21.10.2019

Received 25.01.2019
Accepted 21.10.2019