

文章编号:1007-9629(2011)06-

硬化水泥浆体的弹性模量预测

吴 浪¹, 宋固全², 雷 斌³

(1. 江西科技师范学院 建筑工程学院, 江西 南昌 330013; 2. 南昌大学 建筑工程学院, 江西 南昌 330031; 3. 南昌理工学院 建筑工程学院, 江西 南昌 330044)

摘要:应用复合材料细观力学理论及三维微观水化模型,建立了描述硬化水泥浆体弹性力学性质的多相细观力学模型;将水泥浆体中的水化产物、未水化水泥颗粒和水(孔洞)分别视为基体、夹杂及等效介质,计算了水泥浆体在不同水灰比情况下弹性力学性质随水化程度的演化.该模型所需要的参数为水泥浆体各相矿物组成含量及自身的弹性力学性质.通过与试验结果比较,证明了该模型可以用于预测水泥浆体的弹性力学性质.

关键词:细观力学;水泥浆体;弹性模量

中图分类号:TQ172.1

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2011.06.000

Prediction of Elastic Modulus of Hardened Cement Pastes

WU Lang¹, SONG Gu-quan², LEI Bin³

(1. College of Civil Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China;
2. College of Architectural and Civil Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;
3. College of Civil Engineering, Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330044, China)

Abstract: The theory of micro-mechanics of composite materials and three dimensional microstructure model were used to develop a multi-phase model of micro-mechanics which is capable of simulating the elastic properties of cement pastes. The hydrated products, unhydrated cement and water(in capillary pores) in the cement paste are seen as matrix, inclusion and equivalent medium respectively. The evolution of elastic properties in the hydration process was calculated at different water-cement ratio. The parameters of the proposed model are the mineral composition and the intrinsic properties of the constituent components of cement pastes. Compared with the experimental results, this model can be used to predict the elastic properties of cement paste.

Key words: micro-mechanics; cement paste; elastic modulus

从微细观角度来探析水泥浆体早龄期弹性模量随龄期发展的规律是一个研究热点. Lokhorst^[1]提出了层合模型,用水平层和竖直层的增减来模拟水泥浆体各组分的变化,初步建立了水泥浆体弹性模量与水化程度的关系,然而该模型将水泥颗粒、水泥浆体和孔洞模拟为层合结构,与水泥颗粒实际的几何形状相差甚远. Haecker^[2]应用有限元模型研究水

泥浆体的弹性模量,该方法考虑了水泥的化学组成、水灰比、龄期、水泥颗粒的粒径分布等,方法科学合理,但其模型非常复杂,实际应用较繁琐. Bernard等^[3]提出了一种硬化水泥浆体的细观力学模型来分析其弹性力学性质,然而他们在模型中未考虑未水化水泥颗粒的影响,这对于预测低水灰比情况下硬化水泥浆体的弹性力学性质误差较大. 国内李春江

收稿日期:2010-09-06; 修订日期:2010-12-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50779044, 50909049);江西省自然科学基金资助项目(2007GZW2470);江西科技支撑项目(2009BHB15600)

第一作者:吴 浪(1981—),男,江西武宁人,江西科技师范学院讲师,博士. E-mail: wulang19812005@126.com

等^[4]提出了一种水泥浆体水化演化的细观力学模型,其中将水泥水化产物视为一种介质,可以模拟硬化过程中水泥的弹性模量,应用起来较为方便,但由于其将水泥水化产物视为一种介质,模型参数取值较为困难.宋固全^[5]等从微观角度建立了水泥水化过程的三维微观模型,并从动态角度分析了水化半径 R 与时间 t 的关系.

本文基于文献^[5]提出的水化模型,将水泥浆体中的水化产物、未水化水泥颗粒和水分别视为基体、夹杂及等效介质,建立了水泥浆体的多相细观力学模型.首先根据水泥基材料的各相矿物组成含量,利用细观平均场理论求得未水化水泥的弹性模量,然后根据水化过程中的各相组分变化,计算不同水化程度下水泥基材料的弹性模量和泊松比随水化程度的演化,用于预测水泥浆体的弹性力学性质.

1 水化模型

假定水泥颗粒为球形,尺寸相同,在水泥净浆中均匀分布.随着水化过程的发展,水化产物在水泥颗粒的表面均匀增加,因此假设随着时间的发展,整体颗粒的形状仍然是球形.水泥水化的三维微观模型见图1.

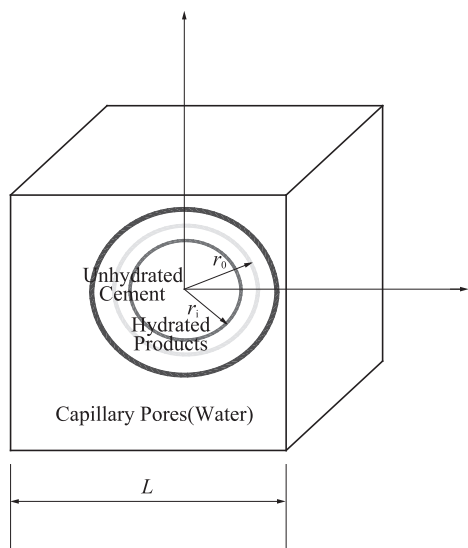


图1 水泥水化三维微观模型

Fig. 1 Three dimensional microstructure model of cement hydration

假定水灰比为 m_w/m_c ,水泥的密度为 ρ_c ,立方体边长为 L ,立方体体积为 $V=L^3$,则水泥的初始体积为 $V_{c0} = \frac{V}{1 + \rho_c m_w/m_c}$,水的初始体积为 $V_{w0} = V - V_{c0}$;水化程度 α 可表示为:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{r_i}{r_o}\right)^3 \quad (1)$$

其中: r_i 为未水化水泥颗粒半径, r_o 为初始水泥颗粒的半径,单位为 mm.

在水化之前,材料组分中只含有水泥颗粒和孔洞(水).在水化过程中,假定水泥与水按照最小理论水灰比 $(m_w/m_c)_{\min}$ 反应^[6],随着水化程度 α 的增大,水泥颗粒表面产生一层水化产物,未水化水泥颗粒体积 $V_c(\alpha)$ 不断减少,而水化产物体积 $V_s(\alpha)$ 不断增加;同时,新生成的产物使孔洞(水)的体积 $V_w(\alpha)$ 减少.它们的关系可表示为:

$$V_c(\alpha) = V_{c0}(1 - \alpha) \quad (2)$$

$$V_w(\alpha) = V_{w0} - (m_w/m_c)_{\min} V_{c0} \alpha \quad (3)$$

$$V_s(\alpha) = V - V_c(\alpha) - V_w(\alpha) \quad (4)$$

这个过程直到水化程度达到最大时停止.根据文献^[7],最终水化程度可用下式表示:

$$\alpha_u = \frac{1.031m_w/m_c}{0.194 + m_w/m_c} \leq 1 \quad (5)$$

2 水泥浆体的细观力学模型

2.1 细观力学方法

复合材料细观力学的核心任务是建立复合材料宏观性能同其组分性能之间的定量关系,从细观角度分析组成材料之间的相互影响来研究复合材料的力学性能^[8].Eshelby^[9]的等效夹杂理论为计算外力作用下嵌入无限大基体的单个具有特征应变的椭球夹杂的应力应变提供了方法,该方法适合夹杂含量较小的情况.如果忽略夹杂之间的相互作用,通过等效方程和 Eshelby 张量可计算含夹杂复合体的等效模量. Mori 等^[10]提出了用背应力的概念来考虑不同夹杂之间的相互作用,结合等效夹杂的方法可得到等效模量的显式表达. Hill^[11]和 Budiansky^[12]采用自洽方法研究夹杂体积含量较高的复合材料的等效模量.预测复合体等效模量的细观力学方法还有广义自洽法^[13]及微分法^[14].

在本文中,引入如下假设条件:

- (1)基体和夹杂都是线弹性材料且为各向同性;
- (2)夹杂是轴对称,有固定的形状和尺寸,可以用纵横比表示;
- (3)基体和夹杂接触面有良好的黏结,不考虑界面滑移.

各相同性材料的本构关系可用下式表示:

$$\sigma = C:\epsilon \quad (6)$$

式中: C 为复合材料的弹性刚度张量.若对弹性刚度张量取逆,可以得到用应力表示应变的广义 Hooke 定律:

$$\epsilon = C^{-1}:\sigma = D:\sigma \quad (7)$$

式中: D 为弹性刚度张量 C 的逆,称为弹性柔度

张量。
当等效介质受到均匀边界条件作用时,则在等效介质中存在均匀的应力场 $\langle \sigma \rangle$ 、均匀的应变场 $\langle \epsilon \rangle$ 及稳定的等效弹性刚度 $\bar{C}$:

$$\langle \sigma \rangle = \bar{C} : \langle \epsilon \rangle$$

(8)

$$\langle \epsilon \rangle = \bar{D} : \langle \sigma \rangle$$

(9)

其中:算子 $\langle \square \rangle$ 表示体积的平均值。多相的平均应力场也可用下式表示:

$$\bar{\sigma}_{ij} = \frac{1}{V} \iiint_V \sigma_{ij} dV = \sum_{r=0}^n f_r \langle \sigma_{ij}^{(r)} \rangle$$

(10)

$$\bar{\epsilon}_{ij} = \frac{1}{V} \iiint_V \epsilon_{ij} dV = \sum_{r=0}^n f_r \langle \epsilon_{ij}^{(r)} \rangle$$

(11)

式中: f_r 为第 r 相的体积分数; $\langle \sigma_{ij}^{(r)} \rangle, \langle \epsilon_{ij}^{(r)} \rangle$ 为相应第 r 相组分的应力分量和应变分量的平均值。夹杂内的 $\langle \sigma^{(r)} \rangle, \langle \epsilon^{(r)} \rangle$ 可由均匀介质中的应力和应变表示出来:

$$\langle \sigma^{(r)} \rangle = B^r : \langle \sigma \rangle$$

(12)

$$\langle \epsilon^{(r)} \rangle = A^r : \langle \epsilon \rangle$$

(13)

式中: A^r 为应变集中因子; B^r 为应力集中因子。
各相夹杂的应变集中因子为:

$$A^r = \frac{\langle \epsilon^{(r)} \rangle}{\langle \epsilon \rangle} = [I + S^r : \bar{C}^{-1} : (C^r - \bar{C})]^{-1}$$

(14)

式中: S^r 为以椭球形状夹杂推导出来的 Eshelby 张量。

2.2 水泥浆体弹性性能预测

将水化产物视为基体,未水化水泥颗粒视为夹杂,而水(孔洞)视为介质,其细观力学模型如图 2 所示。根据文献[3],复合材料的等效弹性张量为:

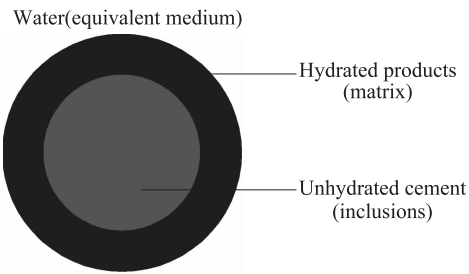


图 2 水泥浆体细观力学模型

Fig. 2 micro-mechanical model of cement paste

$$\bar{C} = \sum_r f_r C_r : A_r$$

(15)

式中: C_r 为第 r 相夹杂的弹性刚度张量; f_r 为第 r 相体积分数。假定基体(水化产物)为各相同性,夹杂为球体,则各相弹性张量可表示为:

$$C_r = 3k_r J + 2g_r L$$

(16)

式中: k_r 和 g_r 分别表示各相的体积模量和剪切模

量, $J_{ijkl} = \frac{1}{3} \delta_{ij} \delta_{kl}, L = I - J; I$ 为四阶单位张量。

Eshelby 张量可表示为:

$$S^r = aJ + bL$$

(17)

式中: $a = \frac{3K}{3K + 4G}, b = \frac{6(K + 2G)}{5(3K + 4G)}.$

则水泥浆体的等效弹性张量、体积模量 K 和剪切模量 G 可表示为:

$$\bar{C} = 3KJ + 2GL$$

(18)

$$K = \sum_r f_r k_r \left[1 + a \left(\frac{k_r}{k_0} - 1 \right) \right]^{-1} \times \left\{ \sum_r f_r \left[1 + a \left(\frac{k_r}{k_0} - 1 \right) \right] \right\}^{-1}$$

(19)

$$G = \sum_r f_r g_r \left[1 + b \left(\frac{g_r}{g_0} - 1 \right) \right]^{-1} \times \left\{ \sum_r f_r \left[1 + b \left(\frac{g_r}{g_0} - 1 \right) \right] \right\}^{-1}$$

(20)

式中: k_r, g_r 分别表示第 r 相的体积模量和剪切模量; k_0, g_0 分别表示等效介质(水)的体积模量和剪切模量; $a = \frac{3k_0}{3k_0 + 4g_0}, b = \frac{6(k_0 + 2g_0)}{5(3k_0 + 4g_0)}.$

根据弹性力学公式得到水泥浆体的弹性模量及泊松比为:

$$E = \frac{9KG}{3K + G}, \nu = \frac{3K - 2G}{6K + 2G}$$

(21)

3 算例

为了验证本文中的细观力学模型,采用文献[15]的数据,其水泥各相矿物组分的质量分数分别为 $w(C_3S) = 62.15\%, w(C_2S) = 10.97\%, w(C_3A) = 7.77\%, w(C_4AF) = 7.95\%$ 。根据最小理论水灰比原则[6]计算得到水泥与水反应的最小理论水灰比为0.238。分别取水灰比为0.30,0.40,0.50,可以得到其最终水化程度 α_u 分别为0.61,0.69,0.80。

根据文献[16-18],水泥浆体的弹性力学参数如表 1 所示。

表 1 水泥浆体的弹性力学参数

Table 1 Elastic properties of cement paste constituents				
Composition	K/GPa	G/GPa	E/GPa	ν
$C_3S^{[16]}$	105.20	44.80	117.6	0.314
$C_2S^{[16]}$	116.67	53.84	140.0	0.300
$C_3A^{[16]}$	133.33	61.53	160.0	0.300
$C_4AF^{[16]}$	104.17	48.07	125.0	0.300
$H^{[17]}$	2.20	0	0	0.500
$C-S-H^{[18]}$	13.89	10.42	25.0	0.200

根据式(2)~(4)可以得到水泥浆体各相的体积

分数 f_r , 并根据水泥各相矿物组分的数据代入式 (19), (20) 可得到水泥浆体的体积模量和剪切模量, 再根据式 (21), (22) 即可求得弹性模量 E 和泊松比

ν . 作出水泥浆体弹性模量 E 和泊松比 ν 随水化程度变化的曲线, 并与文献 [15] 的试验数据相比较, 如图 3 所示.

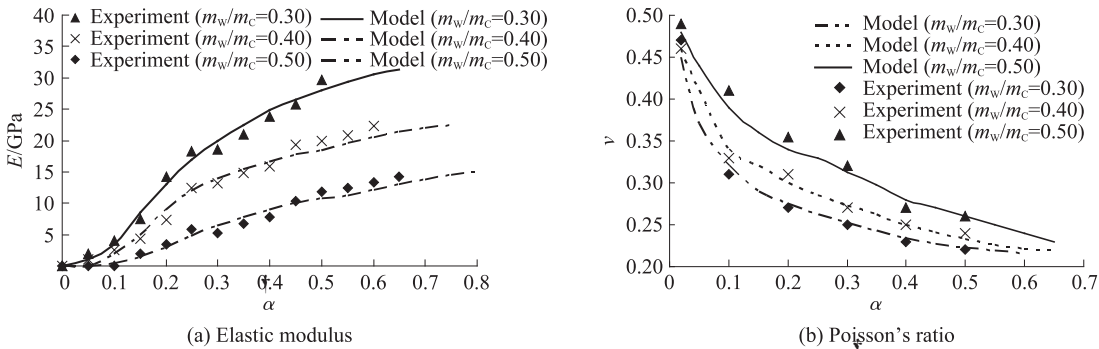


图 3 水泥浆体弹性模量和泊松比随水化程度变化的曲线
Fig. 3 Elastic modulus and Poisson's ratio of cement paste during hydration

由图 3 可见, 在不同水灰比情况下, 该模型模拟水泥浆体的弹性模量和泊松比随水化程度变化的曲线与试验结果吻合较好. 由于水化程度增大时, 水化产物的体积亦增大, 而水的体积减小, 因而水泥浆体的弹性模量随之增大. 在低水灰比情况下, 弹性模量增长速率及最终弹性模量都较大, 这是由于 (孔洞) 水的体积分数一直比高水灰比情况下低. 对于泊松比来说, 在刚开始水化时, 由于水泥颗粒完全浸没在水中, 其泊松比接近 0.5, 随着水化程度的增大, 水

的体积分数越来越小, 因而泊松比也随之减小. 在高水灰比情况下, 水泥浆体的泊松比较大, 但因此时水的体积分数也较大, 根据式 (5), 其最终水化程度也较大, 因而在水化过程中消耗的水较多, 使得其最终泊松比与低水灰比情况下较为接近.

令 $\alpha=0.3, 0.5, \alpha_u$, 作出水泥浆体最终弹性模量 E 和泊松比 ν 随水灰比 m_w/m_c 的变化曲线, 并与文献 [15] 的试验数据相比较, 如图 4 所示.

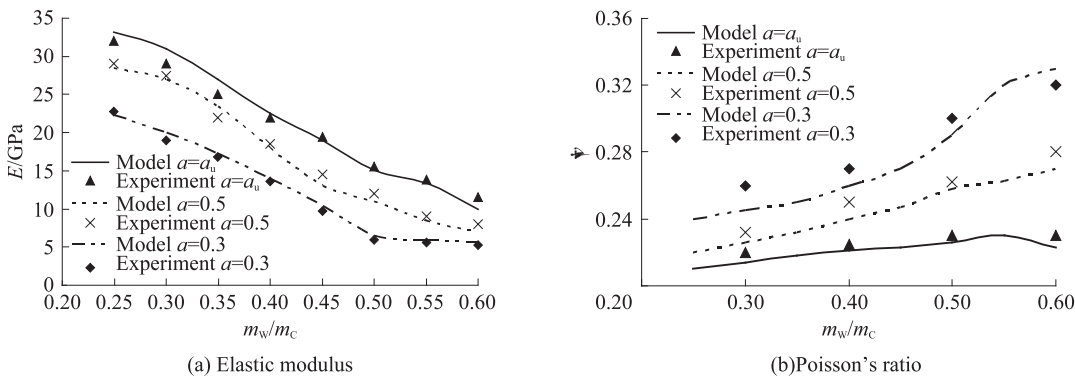


图 4 水泥浆体最终弹性模量及泊松比随水灰比变化曲线
Fig. 4 Elastic modulus and Poisson's ratio of cement paste at different water-cement ratio

由图 4 可见, 该模型模拟水泥浆体弹性模量和泊松比随水灰比变化的曲线与试验结果吻合较好. 在相同的水化程度下, 水泥浆体的弹性模量随水灰比的增大而减小, 这是因为水灰比的高低决定了剩余水的体积分数, 因而高水灰比情况下其弹性模量较低. 当 $\alpha=0.3, 0.5$ 时, 水泥浆体泊松比随水灰比的增大而增大, 与弹性模量的情况较为类似, 当 $\alpha=\alpha_u$ 时, 泊松比随水灰比的变化不大, 虽然高水灰比情况下水的体积分数较大, 然而其最终水化程度也

较大, 因而剩余水的体积分数并不比低水灰比情况下大.

4 结论

(1) 所提出的水化模型可以较好地模拟水泥浆体的弹性力学性质随水化程度的演化. 随着水化程度增大, 水泥浆体的弹性模量增大, 而泊松比则减小, 且高水灰比情况下的弹性模量较低水灰比情况下增长较快.

(2)在相同水化程度下,水灰比的高低决定了剩余水的体积分数,因而水泥浆体的弹性模量随水灰比的增大而减小.在水化早期和中期,水泥浆体的泊松比随着水灰比的增大而增大,而到了水化后期,其泊松比随水灰比的变化不大.

参考文献:

[1] LOKHORST S J,BREUGEL K V. Simulation of the effect of geometrical changes of the microstructure on the deformational behavior of hardening concrete[J]. Cement and Concrete Research,1997,27(10):1465-1479.

[2] HAECKER C J,GARBOCZI E J. Modeling the linear elastic properties of Portland cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2005,35(10):1948-1960.

[3] BERNARD O,ULM Franz-Josef,LEMARCHAND E. A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials[J]. Cement and Concrete Research,2003,33(9):1293-1309

[4] 李春江,杨庆生. 水泥水化过程的细观力学模型与性能演化[J]. 复合材料学报,2006,23(1):117-123.

LI Chun-jiang, YANG Qing-sheng. Micromechanical model and property evolution for hydration of cements[J]. Acta Material Composite Sinica,2006,23(1):117-123. (in Chinese)

[5] 宋固全,刘麟,吴浪. 基于三维微观球模型的水泥水化模拟计算[J]. 南昌大学学报:理科版,2010,34(2):176-179.

SONG Gu-quan,LIU lin,WU Lang. The simulation of cement hydration based on a three-dimensional microstructure sphere model[J]. Journal of Nanchang University: Natural Science, 2010,34(2):176-179. (in Chinese)

[6] van BREUGEL K. Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials[D]. The Netherlands: TU Delft,1991.

[7] LIN Feng,MEYER C. Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure[J]. Cement and Concrete Research,2009,39(3):255-265.

[8] 杜善义,王彪. 复合材料细观力学[M]. 北京:科学出版社,1998:8-14.

DU Shan-yi,WANG Biao. Micromechanics of composite materials[M]. Beijing:Science Press,1998:8-14. (in Chinese).

[9] MURA T,CHENG P C. The elastic field an ellipsoidal inclusion[J]. Journal of Applied Mechanics,1977,44(4):591-595.

[10] MORI T,TANAJA K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions[J]. Acta Metall,1973,21(5):571-573.

[11] HILL R. A self-consistent mechanics of composite materials [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids,1965,13(4):213-222.

[12] BUDIANSKY B. On the elastic moduli of some heterogeneous materials[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1965,13(4):223-227.

[13] CHRISTENSEN R. M. Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids,1979,27(4):315-330.

[14] HASHIN Z. The differential scheme and its application to cracked materials[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids,1988,36(6):719-734.

[15] PICHLER C,LACKNER R,MANG H A. A multiscale micromechanics model for the autogenous-shrinkage deformation of early-age cement-based materials [J]. Engineering Fracture Mechanics,2007,74(2):34-58.

[16] VELEZ K,MAXIMILIEN S,DAMIDOT D,et al. Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker[J]. Cement and Concrete Research,2001,31(4):555-561.

[17] SMILAUER V,BITTNAR Z. Microstructure-based micromechanical prediction of elastic properties in hydrating cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(5):1708-1718.

[18] WITTMANN F H. Estimation of the modulus of elasticity of calcium hydroxide[J]. Cement and Concrete Research,1986,16(6):971-972.