

基于 Powers 体积模型的水泥基材料弹性模量预测

吴浪¹, 叶心金¹, 熊娜², 俞希楠²

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

摘要: 根据 Powers 提出的体积模型, 应用复合材料细观力学理论, 建立了水泥基材料的多相细观力学模型。将硬化水泥浆体中的水化产物、未水化水泥颗粒和水(孔洞)分别视为夹杂、基体及等效介质, 模拟了不同水灰比情况下水泥浆体弹性力学性质随水化程度的演化规律。模型需要的参数均为水泥浆体各组分的力学参数, 应用较为方便。模型应用实例表明, 随着水泥水化过程的进行, 水泥浆体的弹性模量逐渐增大, 而泊松比逐渐减小; 在水化程度相同的情况下, 弹性模量随水灰比的增大而减小。通过对模拟与试验结果的对比分析, 证明了该模型能够有效地预测水泥浆体的弹性力学性质。

关键词: 细观力学; 水泥浆体; 体积模型; 弹性模量

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 1672-1683(2014)04 0120-03

Prediction of Elastic Modulus of Cement Paste Based on Power's Volume Model

WU Lang¹, YE Xirjin¹, XIONG Na², YU Xinan²

(1. College of Civil Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China;

2. College of Architectural and Civil Engineering, Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330044, China)

Abstract: Based on the micromechanics theory of composite materials and Power's Volume model, a multi-phase micromechanics model was developed to simulate the elastic properties of cement pastes. The hydrated products, unhydrated cement, and water (capillary pores) in the hardened cement paste were regarded as matrix, inclusion, and equivalent medium respectively, and the evolution law of elastic properties in the hydration process was simulated with different water cement ratios. The inputs of the proposed model were the intrinsic properties of the components of cement pastes and thus can be easily obtained. The model results showed that with the development of the cement hydration process, the elastic modulus of cement paste increases gradually, but the Poisson's ratio is gradually reduced. Also, under the conditions of same hydration degree, the elastic modulus increased with the increasing of water cement ratio. Compared with the experimental results, the model can effectively predict the elastic properties of cement paste.

Key words: micromechanics; cement paste; volume model; elastic modulus

在结构设计中, 早龄期的弹性模量和泊松比对于水泥基材料来说是非常重要的力学性能参数, 通常通过大量试验来获取。在测试水泥基材料的力学参数过程中, 由于其矿物组分、水灰比、颗粒细度及养护条件的差异, 试验结果往往具有较大的离散型, 且试验过程要耗费较多的人力和物力。近些年, 国内外许多学者逐渐从大量宏观试验研究转向了通过理论模型和微细观试验来分析水泥基材料的弹性力学性能的演化规律^[1]。

已有研究表明, 硬化中的水泥浆体由未水化水泥颗粒、水化产物和水(孔隙)三部分构成, 三者的微细观形态、体积

分数会随着水化过程的进行会不断发生变化, 并决定了水泥基材料的有效弹性模量和泊松比。因此, 许多研究者提出了多尺度下的水泥基材料细观力学模型^[2-5], 试图通过考虑微观各组分的影响, 使计算结果更接近真实。Olivier Bernard 等^[2]提出了一种硬化水泥浆体的细观力学模型, 但是未考虑未水化水泥颗粒的对水化过程的影响, 如果水灰比较小时, 模型预测结果会产生较大的误差; C. J. Haeger^[6]等根据CEM HYD3D 模型, 考虑水泥水化过程中的诸多影响因素(矿物组分、水灰比、温度、养护龄期、水泥的细度), 从微观角度模拟了水泥浆体的弹性模量的变化规律, 然而模型计算程

收稿日期: 2013-09-02 修回日期: 2013-12-17 网络出版时间: 2014-06-11

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13476/j.cnki.nsbdqk.2014.04.001.html>

基金项目: 江西省教育厅青年科学基金资助项目(GJJ133556); 江西科技师范大学重点培育实验室(研究基地)资助项目; 江西科技师范大学博士科研启动基金资助项目

作者简介: 吴浪(1981-), 男, 江西武宁人, 博士, 主要从事水泥与混凝土微观力学性能方面的研究。E-mail: wulang19812005@126.com

序较为复杂,应用不便; V t S milauer^[7]等考虑了两种不同的 G-S-H 产物,在 CEMHYD3D 模型的基础上建立了水泥浆体的 3D NIST 数值模型,其预测结果与试验值吻合较好,但是该模型未考虑水泥的化学组成和温度等参数。在国内,郑建军^[8]等基于两相复合材料弹性模量的解析解,提出了硬化水泥浆体弹性模量预测的分级模拟方法,该方法考虑了水化过程中各组分的体积分数,应用方便,然而该模型未考虑水化程度,因此仅能预测出 28 d 龄期的水泥石弹性模量;林枫^[9]应用复合材料力学和有孔介质力学理论建立了描述硬化水泥浆体弹性模量的细观力学模型,通过 Mori-Tanaka 方法来预测水泥浆体的排水和不排水两种情况下的弹性模量,模型概念清晰且适用范围较广,但是该模型运用公式计算得到孔隙率结果往往偏大,导致最终的预测结果精度不高。在前期的研究工作中,笔者基于中心粒子水化模型的理论,建立了水化动力学方程,分析了水化速率随水化程度的演化规律^[10]。本文将基于 Powers^[11]提出的水化模型,根据水泥水化过程中的各相组分的体积变化,建立细观力学模型,用于模拟不同水灰比(*w/c*)情况下水泥基材料的弹性模量 *E* 和泊松比 *μ* 随水化程度的演化规律。

1 Powers 体积模型

根据文献[11]的水化模型,假定水泥浆体由未水化水泥颗粒、水化产物(主要为 G-S-H 凝胶体)和水(孔洞)三部分组成,那么在水泥水化过程刚开始的时候,材料组分中只有水泥颗粒和水(孔洞);随着水化过程的进行,水泥颗粒与水发生化学反应,生成的水化产物覆盖在水泥颗粒的表面,体积不断增大,逐渐阻止水分与水泥颗粒进一步发生水化反应,因而水化速率随水化程度的增长会逐渐减小,同时由于水化产物体积的不断增加,逐渐占有并减少了水(孔洞)的体积。

Lavinia Stefan^[12]等的研究表明,反应产物体积可假定为初始反应物的倍,则水泥浆体各组分的体积可分别利用式(1)、式(2)、式(3)来进行计算。

$$V_0 = \frac{V}{1 + 3.2 \frac{w}{c}} (1 - \alpha) \quad (1)$$

$$V_s = V \times \frac{1 + 1.13\alpha}{1 + 3.2 \frac{w}{c}} - V_0 \quad (2)$$

$$V_k = V - V_0 - V_s \quad (3)$$

式中:*V*₀ 为未水化水泥的体积;*V*_s 为水化产物的体积;*V*_k 为孔洞体积;*V* 为系统的总体积;*w/c* 为水灰比。

可以看出,各组分的含量随着水化过程的进行而不断变化,当水化过程终止时,水化程度达到最大值。根据文献[13],水泥基材料的最终水化程度与水灰比相关,其关系式可用(4)式表示。

$$\alpha_u = 1 - e^{(-3.3w/c)} \quad (4)$$

2 水泥浆体的细观力学模型

随着大量新型材料和复合材料的广泛应用和细观力学的迅速发展,建立复合材料的宏观力学性能与其微观结构之间的量化关系受到关注。其基本思路是首先确定复合材料的一些基本细观参数,例如夹杂的形状、取向和体积分数等

等;其次,建立代表元的细观应力或应变随宏观荷载的强化关系;最后,应用平均场理论,将均质材料单元来替代与非均质单元。

本文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 1 所示。由于水泥水化产物主要由 G-S-H 和 CH 组成,且 CH 的含量较少,因此假定 CH 晶体均匀地分布于 G-S-H 构成的基质中,且其形状为圆球型^[9]。同时假设水化产物和水泥颗粒都是各向同性线弹性材料,且形状均为球形,界面为理想粘结。上述假定带有一定的近似性,但这种近似所带来的误差不大且能够将模型简化。

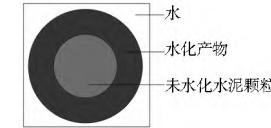


图 1 水泥浆体细观力学模型

Fig. 1 Micromechanical model of cement paste

设基体相和夹杂相的体积模量、剪切模量和泊松比分别为 *K_m*、*G_m*、*μ_m* 和 *K_o*、*G_o* 和 *μ_o*。根据文献[14],复合材料的有效体积模量可以表示为式(5)。

$$\bar{K} = K_m + \frac{f(K_o - K_m)(3K_m + 4G_m)}{3K_m + 4G_m + (1-f)(K_o - K_m)} \quad (5)$$

式中:*f* 为夹杂相的体积分数。

复合材料的有效剪切模量的隐性表达式为

$$A \left(\frac{\bar{G}}{G_m} \right)^2 + B \left(\frac{\bar{G}}{G_m} \right) + C = 0 \quad (6)$$

式中:*A*、*B*、*C* 分别为基体和夹杂相体积分数的函数,分别定义为

$$\begin{aligned} A &= 8 \left(\frac{G_o}{G_m} - 1 \right) (4 - 5\mu_m) \alpha_1 f^{\frac{10}{3}} - [126 \left(\frac{G_o}{G_m} - 1 \right) \alpha_2 + 4\alpha_1 \alpha_3] f^{\frac{7}{3}} + \\ &\quad 252 \left(\frac{G_o}{G_m} - 1 \right) \alpha_2 f^{\frac{5}{3}} - 50 \left(\frac{G_o}{G_m} - 1 \right) (7 - 12\mu_m + 8\mu_m^2) \alpha_2 f + \\ &\quad 4(7 - 10\mu_m) \alpha_2 \alpha_3 \\ B &= -4 \left(\frac{G_o}{G_m} - 1 \right) (1 - 5\mu_m) \alpha_1 f^{\frac{10}{3}} - [252 \left(\frac{G_o}{G_m} - 1 \right) \alpha_2 + 8\alpha_1 \alpha_3] f^{\frac{7}{3}} - \\ &\quad 504 \left(\frac{G_o}{G_m} - 1 \right) \alpha_2 f^{\frac{5}{3}} - 150 \left(\frac{G_o}{G_m} - 1 \right) (3\mu_m - \mu_m^2) \alpha_2 f + \\ &\quad 3(15\mu_m - 7) \alpha_2 \alpha_3 \\ C &= 4 \left(\frac{G_o}{G_m} - 1 \right) (5\mu_m - 7) \alpha_1 f^{\frac{10}{3}} - [126 \left(\frac{G_o}{G_m} - 1 \right) \alpha_2 + 4\alpha_1 \alpha_3] f^{\frac{7}{3}} + \\ &\quad 252 \left(\frac{G_o}{G_m} - 1 \right) \alpha_2 f^{\frac{5}{3}} + 25 \left(\frac{G_o}{G_m} - 1 \right) (\mu_m^2 - 7) \alpha_2 f + \\ &\quad (5\mu_m + 7) \alpha_2 \alpha_3 \end{aligned}$$

其中:*α₁*、*α₂*、*α₃* 分别为

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \left(\frac{G_o}{G_M} - 1 \right) (49 - 50\mu_m \mu_o) + \frac{35G_o(\mu_o - \mu_m)}{G_M} + 35(2\mu_o - \mu_m) \\ \alpha_2 &= 5\mu_o \left(\frac{G_o}{G_M} - 4 \right) + 7 \left(\frac{G_o}{G_M} + 4 \right) \\ \alpha_3 &= (8 - 10\mu_m) \frac{G_o}{G_M} + (7 - 5\mu_m) \end{aligned}$$

这样,若已知材料基体和夹杂的弹性模量和体积分数,就可求得两相复合材料的有效体积模量和剪切模量,再根据弹性力学公式,水泥浆体的弹性模量,泊松比可以用式(7)、

式(8)表示。

$$E = \frac{9KG}{3K+G} \quad (7)$$

$$\nu = \frac{3K-2G}{6K+2G} \quad (8)$$

3 算例

为了验证本文中的细观力学模型,选择了文献[14]的试验数据,如表 1 所示。

表 1 水泥浆体的各组分力学参数

Table 1 Mechanical parameters of the components of cement paste

水泥浆体成分	K / GPa	G / GPa	E / GPa	μ
未水化水泥颗粒	75	56.25	135	0.27
水化产物	13.89	10.42	25	0.2
水	2.2	0	0	0.5

分别取水灰比 w/c 为 0.3、0.4、0.5、0.6, 则应用公式(4)计算可以得到不同水灰比水泥的最终水化程度 α_u 分别为 0.61、0.69、0.81、0.85。

根据公式(2)、公式(3)、公式(4), 能够计算得出水泥浆体各相矿物成分的体积分数 f ; 将表 1 中的力学参数代入公式(5), 则能够得出模型总体的体积模量 K 和剪切模量 G ; 根据公式(7)、公式(8)可以求得弹性模量 E 和泊松比 μ 。分别绘出不同水灰比 ($w/c = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) 情况下的弹性模量 E 和泊松比 ν 随水化程度 α 的变化曲线, 以及文献[14]的试验数据曲线, 见图 2、图 3。由图可以看出以下结果。

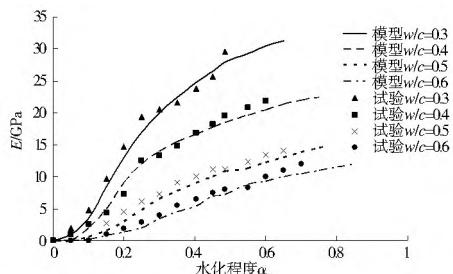


图 2 水泥浆体弹性模量 E 随水化程度的变化规律

Fig. 2 Variation of elastic modulus of cement paste with hydration degree

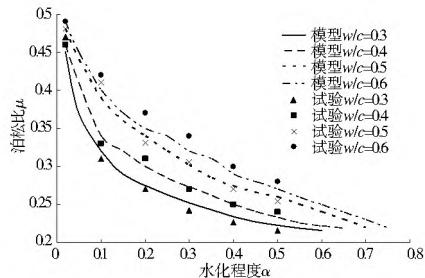


图 3 水泥浆体泊松比 μ 随水化程度的变化规律

Fig. 3 Variation of Poisson's ratio of cement paste with hydration degree

(1) 不同水灰比 ($w/c = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) 的情况下, 水泥浆体的弹性模量 E 和泊松比 μ 随水化程度 α 的变化规律与文献[14]试验结果的吻合度较高。

(2) 水的体积越小, 弹性模量越大, 因此水泥浆体的弹性模量随水化程度的增大而增大。同理, 由于低水灰比情况下

水(孔洞)的体积分数较低, 因此低水灰比的弹性模量增长速率及最终弹性模量都较大。

(3) 由于水的体积越小, 泊松比 μ 越小, 因此随着水化程度的增大, 泊松比也随之减小。由于高水灰比情况下的水的体积分数较大, 而且在水化过程中消耗水的体积也更多, 因此水泥浆体在水化初期, 高水灰比的泊松比大于低水灰比; 而水化末期, 两者的最终泊松比互相接近。

4 结论

弹性模量和泊松比是影响早龄期混凝土开裂的设计参数。本文应用复合材料细观力学理论和 Powers 提出的体积模型, 依据水泥水化过程中的组分变化, 建立了硬化中的水泥浆体的细观力学模型, 得出下列结论。

(1) 该模型可以用于模拟水泥浆体的弹性模量和泊松比随的演化规律。随着水化程度的增大, 水泥浆体的弹性模量增大, 而泊松比则减小, 且弹性模量的变化速率随水灰比的增大而增大。

(2) 在相同的情况下, 水灰比决定了水泥浆体的最终和剩余水(孔隙)的体积, 因而水泥浆体的弹性模量会随着水灰比的增大而减小。在水化过程的早期和中期, 水灰比对水泥浆体泊松比的影响较大, 即水灰比越高时泊松比也越大; 而到了水化过程的后期, 水灰比对水泥浆体泊松比的影响较小。

(3) 随着的增大, 水泥浆体的弹性模量逐渐增大, 而泊松比逐渐减小。水泥浆体的结构随着水化程度的变的更加致密, 因此总体刚度增大。

参考文献(References) :

- [1] 吴浪, 宋固全, 雷斌. 基于细观力学模型的水泥浆体弹性力学性质预测[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2011, 39(3): 39-42. (WU Lang, SONG Guquan, LEI Bin. Prediction of Elastic Properties of Cement Pastes Using Micromechanics [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2011, 39(3): 39-42. (in Chinese))
- [2] BERNARDO ULM F, LEMARCHAND E. A Multiscale Micro-mechanics hydration Model for the Early-age Elastic Properties of Cement-based materials[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(9): 1293-1309.
- [3] PICHLER C, LACKNER R, MANG H A. A Multiscale Micro-mechanics Model for the Autogenous shrinkage Deformation of Early-age Cement-based materials [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2007, 74 (2): 34-58.
- [4] NADEAU J C. A multiscale Model for Effective Moduli of Concrete Incorporating ITZ Water cement Ratio Gradients, Aggregate Size Distributions, and Entrapped Voids [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(1): 103-113.
- [5] 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.
- [6] 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.

(下转第 137 页)

粉煤灰还受到来自 NaOH 更强烈的叠加碱性激发作用；添加水玻璃时，粉煤灰除了受到上述激发作用之外，还会因为 SiO_3^{2-} 的引入形成的少量 CaSiO_3 ，导致水泥硬化体致密度提高，有利于早期强度增进；而添加 CaO 则有利于增加水泥中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和硬化体中的固相含量，促进水泥硬化体强度增进。

(4) 根据现行的市场价格进行计算，掺碱粉煤灰水泥的综合成本约 150 元/t，比硅酸盐水泥的生产成本要低 30%~40%；如采用废碱液制备，成本更低。另外，生产掺碱粉煤灰水泥不仅可减少环境污染，变废为宝，而且生产工艺简单。

3 结语

(1) 掺碱能使胶砂流动度减小且具有促凝作用。

(2) 掺碱粉煤灰混凝土抗折、抗压强度及发展速度较普通粉煤灰高，后期发展较缓慢，但是 90 d 基本都能满足设计要求。因此适量掺碱粉煤灰混凝土适用于有早强要求的结构。

(3) 推广掺碱粉煤灰水泥混凝土，不仅能够保证混凝土的力学性能，且能降低成本，经济效益显著。

参考文献(References)：

- [1] 程麟. 粉煤灰活性机制的研究[J]. 水泥技术, 2005(6). (CHENG Lin. Study of Stability of Mullite Structure in the Fly Ash[J]. Cement Technology, 2005(6). (in Chinese))
- [2] 沈旦申. 粉煤灰效应的探讨[J]. 硅酸盐学报, 1981, 9(1): 57-63. (SHEN Dan shen. A Study of the Effects of Fly Ash[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1981, 9(1): 57-63 (in Chinese))
- [3] A L A Fraay, J M Beijin, Y M Dehaan. The Reaction of Fly Ash in Concrete A critical Examination[J]. Cem Concr Res. 1989, (15): 235-246.
- [4] 王智, 钱觉时, 卢浩. 石灰对粉煤灰活性激发作用的研究进展[J]. 粉煤灰综合利用, 2004(1): 27-30. (WANG Zhi, QIAN Jue shi, LU Hao. The Progress of the Study on the Mechanism[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2004(1): 27-30. (in Chinese))
- [5] Manz O. 全球粉煤灰大规模利用现状[J]. 国际电力, 2003, 4(2): 57-60. (Manz O. Word wide High Volume Coal Ash Utilization[J]. International Electric Power For China, 2003, 4(2): 57-60 (in Chinese))
- [6] Termindogy Classification, aspect of Durability[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(2): 249-254.
- [7] 焦宝祥, 钟白茜. 激发剂对粉煤灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系统性能的影响[J]. 粉煤灰综合利用, 2004(1): 7-10. (JIAO Baixiang, ZHONG Baixi. The Influences of Activator on the Performances of Fly Ash $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Pastes[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2004(1): 7-10. (in Chinese))
- [8] J C Swanepoel, C A Strydom. Utilisation of Fly Ash in a Geopolymer Material. Appl. Geochem. 2005, (17): 1143-1148.
- [9] 钟白茜, 杨南如. 水玻璃—矿渣水泥的水化性能研究[J]. 硅酸盐通报, 1994(1): 4-8. (ZHONG Baixi, YANG Nanru. Study on Hydration Properties of Water Glass-Slag Cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society. 1994(1): 4-8. (in Chinese))
- [10] Termindogy Classification, A aspect of Durability[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(2): 249-254.
- [11] Fernando Pacheco-Torgal, Jaogo Castro Gomes, Said Jalali. Alkalif activated Binders: A Review: Part1. Historical Background, Terminology, Reaction Mechanisms And hydration Products[J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(7): 1305-1314.
- [12] Purdn A O , J [J] Soc Chem Ind, 1940(59): 19-202.
- [13] 栾晓风, 潘志华, 王冬冬. 粉煤灰水泥体系中粉煤灰活性的化学激发[J]. 硅酸盐通报, 2010(4): 758-783. (LUAN Xiaofeng, PAN Zhihua, WANG Dongdong. Study on the Chemic Activation of Fly Ash Blended Portland Cement System[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society. 2010(4): 758-783. (in Chinese))
- [14] Qian jueshi, shi Caijun, Wang Zhi. Activation of Blended Cements Containing Fly Ash. Cement and Concrete Research. 2005: 1121-1127.
- [15] XIE Zhao hui, XI Yur ping. Hardening Mechanisms of an Alkaline activated Class F Fly Ash. Cement and Concrete Research. 2006: 1245-1249.

(上接第 122 页)

- [7] SIDERIS K K, MANITIA P, SIDERS K. Estimation of Ultimate Modulus of Elasticity and Poisson Ratio of Normal Concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 26(6): 623-631.
- [8] 郑建军, 吕建平, 邢鸿燕. 硬化水泥石弹性模量预测的分级模拟方法[J]. 建筑材料学报, 2008, 11(3): 266-270. (ZHENG Jian jun, LU Jianping, XING Hongyan. Multilevel Simulation Method for Predicting Elastic Moduli of Hardened Cement Paste[J]. Journal of Building Materials, 2008, 11(3): 266-270. (in Chinese))
- [9] 林枫, MEYER Christian. 硬化水泥浆体弹性模量细观力学模型[J]. 复合材料学报, 2007, 24(2): 184-189. (LIN Feng, MEYER Christian. Micromechanics Model for the Effective Elastic Properties of Hardened Cement Pastes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 184-189. (in Chinese))
- [10] 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 Guquan, 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)
- [11] POWERS T C, BROWNYARD T L. Studies of the Physical Properties Hardened Portland Cement Paste[J]. Journal Proceeding of American Concrete Institute, 1946, 43(9): 10-132.
- [12] STEFAN L, BENBOUDJEMA F. Prediction of Elastic Properties of Cement Pastes at Early Ages[J]. Computational Materials Science, 2010, 47(3): 775-784.
- [13] 吴浪, 宋固全, 雷斌. 基于多相水化模型的水泥水化动力学研究[J]. 混凝土, 2010, 248(6): 46-48. (WU Lang, SONG Guquan, LEI Bin. Cement Hydration Kinetics Research Based on Multi-phase Hydration Model[J]. Concrete, 2010, 248(6): 46-48.)
- [14] Lee K M , ParK J H . A Numerical Model for Elastic Modulus of Concrete Considering Interfacial Transition Zone[J]. Cement and Concrete Research 2008, 38 (3): 396-402.