

水泥水化二维模拟的数值方法及其应用

袁 庆^{1,2}, 郑建军¹, 邢鸿燕¹

(1. 浙江工业大学建筑工程学院, 浙江 杭州 310014; 2. 中天建设集团有限公司, 浙江 杭州 310014)

摘要 通过引入周期性边界条件获得了正方形单元上水泥颗粒的初始分布。在水泥水化二维模拟中, 假设水泥表面各点的反应速率相等, 每个水泥颗粒用 3 个同心圆表示, 引入 3 个参数量化相邻水泥颗粒之间的相互干涉, 建立各相组分增量之间的关系。通过与已有试验结果进行比较, 验证了水泥水化二维模拟数值方法的有效性, 分析了养护温度对水化度的影响。应用该方法定量分析了毛细孔、未水化水泥和水化产物的面积百分数, 毛细孔两点概率函数以及单位面积毛细孔周长随水化时间的变化规律。

关键词 水泥水化; 二维模拟; 水泥石; 微观结构; 数值方法

中图分类号: TU502 文献标志码: A 文章编号: 1006-7647(2012)01-0030-04

Numerical method for two-dimensional simulation of cement hydration and its application // YUAN Qing^{1,2}, ZHENG Jian-jun¹, XING Hong-yan¹ (1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Zhongtian Construction Group Co., Ltd., Hangzhou 310014, China)

Abstract: The initial distribution of cement particles within a square element is obtained by introducing periodic boundary conditions. In the two-dimensional simulation of the cement hydration, all points on the cement surface are assumed to have an equal reaction rate and each cement particle is represented by three concentric circles. By introducing three parameters, the mutual interference between neighbouring cement particles is quantified and the incremental relationships among various phase constituents are established. The validity of the proposed numerical method is verified by comparing its results with the existing test results. The effect of curing temperature on the degree of hydration is analyzed. The area fractions of capillary pores, unhydrated cement and hydrated products as well as the variations of the two-point probability function of capillary pores and the capillary perimeter per unit area with hydration time are quantitatively analyzed by means of the proposed method. Some useful conclusions are drawn.

Key words: cement hydration; two-dimensional simulation; cement paste; microstructure; numerical method

20 世纪 80 年代以来, 随着计算机技术的飞速发展, 除了以往的试验手段外, 计算机模拟已成为解决材料科学理论和工程问题的重要手段。通过模拟水泥水化来研究混凝土微观结构与宏观物理力学性能之间的关系已逐步为国内外学者所关注^[1-4]。目前主要有 2 类有代表性的水泥基材料水化模型: 数字图像基模型和连续基模型^[2-3]。Wittmann 等^[5]最早提出应用计算机来模拟水泥或混凝土微观结构, 建立数字混凝土模型。随后, Bentz 等^[6]提出基于数字图像处理的水泥水化模型, 将每一个水泥颗粒描述成一些图像像素的集合体, 通过一套元胞自动机规则操纵全部像素来模拟水泥的水化过程^[3,7], 可描述多尺度、多相、非球形水泥颗粒。其局限性在于它的解析度, 因为每个像素所占的体积为 $1 \mu\text{m}^3$, 无

法描述小于该尺度的特征量。Jennings 等^[1]于 1986 年首先将水泥颗粒作为基本单元来描述水泥浆体的微观结构^[1], 创立了连续描述法。van Breugel 等^[2,8]开发了 HYMOSTRUC 模拟系统, 考虑了水泥矿物组成、水泥颗粒分布、矿物掺和料、水灰比、养护温度等技术参数对水化过程的影响。Stroeven 等^[9]开发了 SPACE 系统, 以水泥颗粒的动态混合过程作为出发点, 较理想地模拟了实际生产过程中水泥颗粒的堆积过程。这些水泥水化模拟都是在三维空间中实现的, 三维模拟的优点是能够比较真实地重现水泥水化物理化学过程, 缺点是对计算机内存和速度要求非常高, 计算时间长, 特别是随后的宏观物理力学性能分析极其困难, 甚至目前还无法实现, 因此, 研究二维水泥水化尤为必要, 尽管其模拟精度不如三维

水泥水化的高,但计算时间短,对计算机内存要求低,为下一步宏观物理力学性能的预测提供了可能性。为此,本文在前人工作的基础上,在水泥水化二维数值模拟方面进行了初步探索。

1 水泥颗粒初始分布

在二维平面上分析水泥水化特性时,通常将水泥颗粒模拟成圆。根据体视学原理,关于水泥颗粒个数的累积分布函数 $P_N(d)$ 为^[10]

$$P_N(d) = 1 - \frac{\int_{D_0}^D x^{\alpha_2-4} e^{-\alpha_1 x^{\alpha_2}} \sqrt{x^2 - d^2} dx}{\int_{D_0}^{D_m} x^{\alpha_2-4} e^{-\alpha_1 x^{\alpha_2}} \sqrt{x^2 - D_0^2} dx} \quad (1)$$

式中: d 为圆形水泥颗粒直径; D_m 为最大水泥颗粒直径; D_0 为最小水泥颗粒直径; α_1 和 α_2 为参数,对大多数水泥而言, $\alpha_1 = 0.038$, $\alpha_2 = 0.980$ ^[11]。

在模拟水泥颗粒初始分布时,取一边长为 a 的正方体单元,这样,当 D_0 , D_m 和水灰比 w/c 给定时,就可以采用文献[10]的方法生成各种尺寸的水泥颗粒。水泥颗粒分布的基本原则是任何2个水泥颗粒的中心距离大于或等于它们的半径之和。为了消除水泥颗粒分布的边界效应,在正方形单元中引入周期性边界条件,即如果某一水泥颗粒与正方形边界相交,将该水泥颗粒位于单元外面的那部分反射到对边的边界上。文中算例 $D_0 = 1 \mu\text{m}$, $D_m = 15 \mu\text{m}$, $a = 200 \mu\text{m}$, $w/c = 0.5$,水泥颗粒初始分布如图1所示,图中黑色圆圈表示水泥颗粒,白色部分表示水。

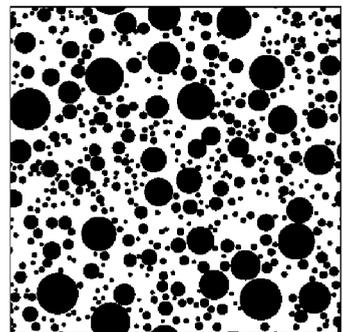


图1 水泥颗粒的初始分布

2 水泥水化模拟

水泥水化是一个极其复杂的物理化学过程,受水泥化学组成、水泥颗粒尺寸分布、水灰比、温度等诸多因素的影响。在水泥水化过程中,水泥表面各点的水化程度不一致,为方便起见,通常假设水泥表面各点的反应速率相同,这样在任一时间可用3个同心圆来表示水泥颗粒,如图2所示(图中 R_{in} 为未水化水泥颗粒半径, R_{out} 为水化产物的外半径, R_{air} 为空气层的外半径)。需要指出的是定义空气层是

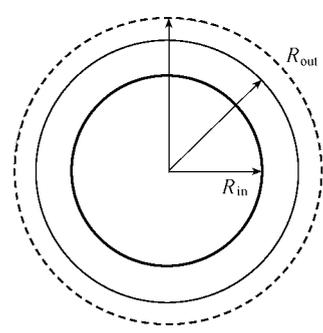


图2 以同心圆表示的水泥颗粒

为了确定水化过程中每个水泥颗粒的外水化产物表面与自由水直接相邻的部分,用以确定下一步水化程度及计算局部水的消耗。根据水化动力学原理,生成的水化产物面积 ΔS_g 和所消耗的水面积 ΔS_w 与已经水化的水泥面积 ΔS_c 之间存在着如下关系^[11]:

$$\Delta S_g = k_0 \Delta S_c \quad \Delta S_w = k_1 \Delta S_c \quad (2)$$

式中: k_0 和 k_1 为常数,一般 k_0 介于1.7~2.2之间, k_1 介于1.25~1.4之间。

整个水泥水化过程由结晶成核与晶体生长、相边界反应和扩散3种机理所控制,由于第1种机理复杂,而且仅在水化度在1%~2%之间起作用,模拟时可以忽略不计。水化产物的厚度为

$$\delta = R_{out} - R_{in} \quad (3)$$

试验研究表明,当 δ 小于临界厚度 δ_{tr} 时,反应速率由相边界反应机理所控制;当 δ 大于临界厚度 δ_{tr} 时,反应速率由扩散机理所控制。这样,未水化水泥颗粒半径的减小量可表示成^[11]

$$\Delta R'_{in} = \Delta t K_T \left(\frac{\delta_{tr}}{\delta} \right)^{\beta H (\delta - \delta_{tr})} \quad (4)$$

式中: Δt 为时间间隔; β 为控制扩散过程系数; H 为阶跃函数; K_T 为相边界反应机理控制阶段的反应速率,它与水泥石养护温度 T 之间存在如下关系^[2]:

$$K_T = K_0 \exp \left[- \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T + 273} - \frac{1}{293} \right) \right] \quad (5)$$

式中: K_0 为温度为20℃时的反应速率; E 为激活能; R 为气体常数。对于一般水泥, E/R 可取5364 K⁻¹。

由于生成的水化产物体积大于已经水化的水泥体积,而所消耗水的体积也不断增加,因而随着水泥水化的进行,各水泥颗粒的水化产物层和空气层不断增大,导致相邻水泥颗粒之间相互干扰。将每个同心圆分为2个部分:不受相邻水泥颗粒影响的非活动区域和受相邻水泥颗粒影响的非活动区域。为了量化水泥颗粒之间的这种相互干扰效应,引入修正参数 ω_0 , ω_1 和 ω_2 分别表示未水化水泥、水化产物和空气层表面活动区域长度与相应周长之比。很显

然 $0 \leq \omega_i \leq 1 (0 \leq i \leq 2)$,而且 ω_i 越小,水泥颗粒之间的干扰效应越大。对于给定的时间 t ,通过数值方法容易确定 ω_i 值。有了 ω_i 值,未水化水泥颗粒半径、水化产物外半径和空气层外半径的增量可通过式(6)~(8)计算:

$$\Delta R_{in} = R_{in} - \sqrt{(1 - \omega_0)R_{in}^2 + \omega_0(R_{in} - \Delta R'_{in})^2} \quad (6)$$

$$\Delta R_{out} = \sqrt{\frac{(k_0 - 1)\Delta S_c}{\omega_1 \pi} + R_{out}^2} - R_{out} \quad (7)$$

$$\Delta R_{air} = \sqrt{\frac{k_1 \Delta S_c}{\omega_2 \pi} + R_{air}^2} - R_{air} \quad (8)$$

其中 $\Delta S_c = \pi \omega_0 [R_{in}^2 - (R_{in} - \Delta R'_{in})^2]$ (9)

这样 $t + \Delta t$ 时刻的未水化水泥颗粒半径、水化产物外半径和空气层外半径分别为

$$R_{in, t+\Delta t} = R_{in} - \Delta R_{in} \quad (10)$$

$$R_{out, t+\Delta t} = R_{out} + \Delta R_{out} \quad (11)$$

$$R_{air, t+\Delta t} = R_{air} + \Delta R_{air} \quad (12)$$

考虑图 1 所示的水泥颗粒初始分布,通过水泥水化模拟就可得到水化 1 d, 14 d 和 28 d 后的水泥石微观结构,如图 3 所示。在图 3 中,黑色部分表示未水化水泥颗粒,灰色部分表示水化产物,白色部分表示包含水和空气的毛细孔。从图 3 可以看出,随着水化时间的增加,未水化水泥和毛细孔部分不断减小,而水化产物部分不断增大。

3 试验验证分析

为了验证本文数值方法的有效性,选用文献[8]的试验结果与本文方法模拟结果进行比较。在该试验中,所用水泥的各矿物组分的体积分数如下: C_3S 为 56.7%, C_2S 为 17.2%, C_3A 为 6.7%, C_4AF 为 7.9%,水泥勃氏比表面积为 $312 \text{ m}^2/\text{kg}$,取水泥颗粒最大直径为 $15 \mu\text{m}$,水泥颗粒最小直径根据所给定的水泥勃氏比表面积进行反算[12],结果为 $2.12 \mu\text{m}$ 。整个试验在等温条件下进行,温度为 20°C ,水灰比 w/c 分别为 0.3, 0.4 和 0.5,所测得的水化度 α 与时

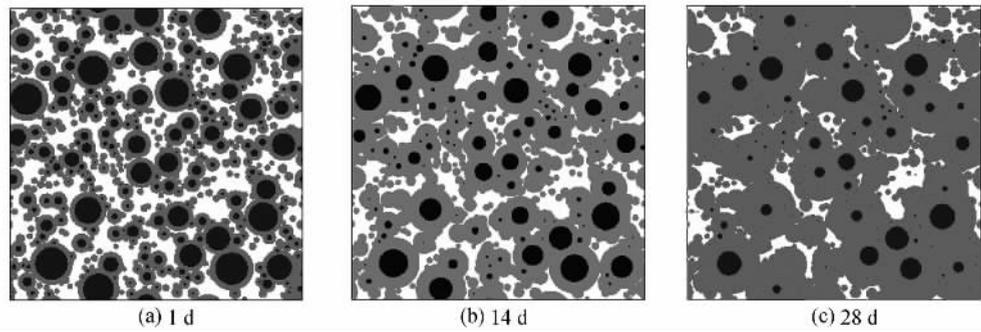


图 3 水化一定龄期后未水化水泥、水化产物和毛细孔的分布

间 t 的关系如图 4 所示。在模拟过程中,将每一时刻所确定的每个未水化水泥颗粒半径 R_{in} 代入式(13)计算水化度:

$$\alpha = \frac{\sum R_{in,0}^2 - \sum R_{in}^2}{\sum R_{in,0}^2} \quad (13)$$

式中: $R_{in,0}$ 为初始时刻未水化水泥颗粒的半径; \sum 表示对所有水泥颗粒求和。

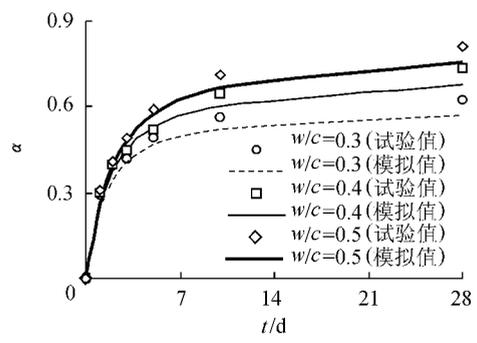


图 4 $\alpha \sim t$ 关系模拟结果与试验结果的比较

由图 4 可见,数值模拟结果与试验结果吻合良好,当 w/c 为 0.3, 0.4 和 0.5 时,数值模拟结果与试验结果之间的平均相对误差分别为 9.37%, 6.38% 和 5.84%。因此,本文数值方法的有效性得到了试验结果的验证。下面讨论养护温度对水化度的影响,设 $D_0 = 1 \mu\text{m}$, $D_m = 15 \mu\text{m}$, $w/c = 0.5$,养护温度分别为 10°C , 20°C 和 30°C ,结果如图 5 所示。由图 5 可见,对于给定的水化时间,水化度随着养护温度的升高而增大,主要原因是反应速率随养护温度的升高而增大。当养护温度从 10°C 升高到 30°C 时,水化时间为 1 d, 7 d, 14 d 和 28 d 时的水化度分别增大 126.58%, 32.95%, 19.15% 和 13.64%。因此,养护温度对水泥浆水化度的影响早期比晚期更为明显。

4 水泥石微观结构初步分析

应用计算机模拟生成水泥石微观结构后,可以通过进一步分析获得宏观物理力学性能预测所需要的一些微观结构参数。在下面的所有计算中, $a = 200 \mu\text{m}$, $w/c = 0.5$, $T = 20^\circ\text{C}$, $D_0 = 1 \mu\text{m}$, $D_m = 15 \mu\text{m}$ 。

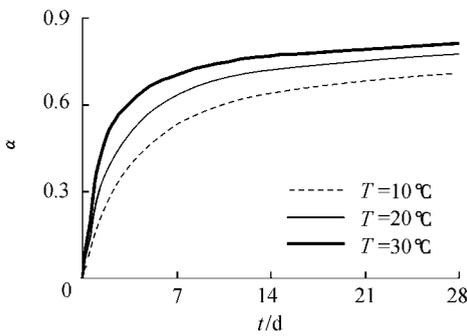


图5 养护温度对水化度的影响

首先考虑毛细孔、未水化水泥和水化产物的面积百分数 A_{cap} , A_c 和 A_g , 这三相组分面积百分数是预测和评价水泥基材料宏观物理力学性能最基本的参数^[13]。采用蒙特卡罗方法^[14]进行计算,即先在模拟区域中产生 N 个随机点,再计算落入每一相的随机点数,则每一相的面积百分数就等于落入该相的随机点数与 N 之比,其计算结果如图6所示。从图6可以看出,毛细孔和未水化水泥的面积百分数随水化时间的增大而减小,而水化产物面积百分数则随着水化时间的增大而增大。图6还显示,当水化时间小于7d时,这三相组分面积百分数变化率较大,而当水化时间超过7d时,这三相组分面积百分数变化率相对比较稳定。就毛细孔而言,1d,3d,7d和15d的面积百分数比28d的面积百分数分别大170%,102%,54%和22%。

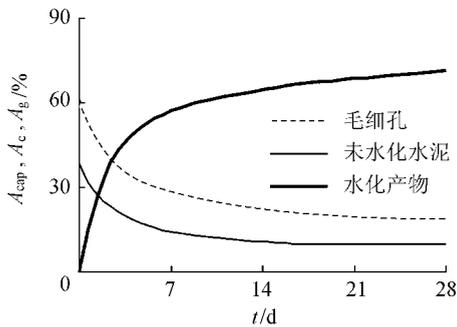


图6 各组分面积百分数与养护时间的关系

除了毛细孔面积百分数外,毛细孔两点概率函数 S 也是评价水泥石传递系数和弹性模量的重要参数,它可以衡量两点距离为 r 处的毛细孔之间的相关性^[13],其计算结果如图7所示。从图7可以看出,所有曲线具有类似性,即毛细孔两点概率函数随着距离的增大而减小,当 r 大于 $12\mu\text{m}$ 时, S 趋于常数,表明毛细孔之间相关性非常小,而且该常数等于 $r=0$ 时的 S^2 ,这与理论分析结果完全一致。另外,图7还显示,对于给定的 r 值,两点概率函数随着水化时间的增大而减小,表明毛细孔之间的相关性减小。

最后分析单位面积毛细孔周长 C_a ,这也是一个

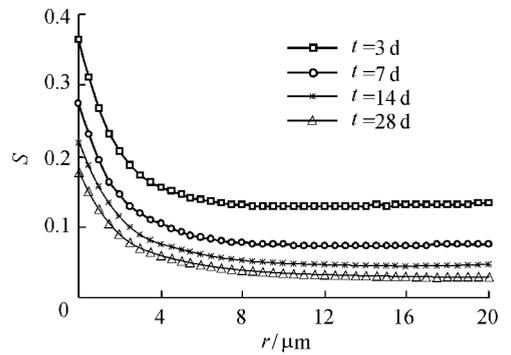


图7 毛细孔两点概率函数与两点距离的关系

重要的微观结构参数。计算时先给每个水泥颗粒的水化产物外半径一个增量 P ,再计算毛细孔面积减少量 S_{cap} ,则 C_a 就等于 S_{cap} 与 P 的商。在给定毛细孔面积百分数的情况下, C_a 越大,水泥石中的毛细孔越曲折,离子和液体的渗透系数越小^[13]。计算得出3d,7d,15d和28d的 C_a 值比1d的 C_a 值分别小6%,16%,30%和38%, C_a 随着水化时间的增大不断减小,这表明毛细孔的曲折程度随水化时间的增大而降低,原因可能是毛细孔面积百分数随着水化时间的增大而不断减小。

5 结论

a. 利用水化动力学原理,研究了水泥水化二维模拟的数值方法,该数值方法的有效性得到了试验结果的验证。

b. 分析了温度对水化度的影响,当养护温度从 10°C 升高到 30°C 时,水化时间为1d,7d,14d和28d时的水化度分别增大126.58%,32.95%,19.15%和13.64%。

c. 基于模拟所得的水泥石微观结构定量分析了毛细孔、未水化水泥和水化产物的面积百分数,毛细孔两点概率函数以及单位面积毛细孔周长随水化时间的变化规律。

参考文献:

- [1] JENNINGS H M, JOHNSON S K. Simulation of microstructure development during the hydration of a cement compound[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1986, 69(11): 790-795.
- [2] van BREUGEL K. Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials (I) theory[J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(2): 319-331.
- [3] BENTZ D P. Three-dimensional computer simulation of cement hydration and microstructure development[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(1): 3-21.

(下转第86页)

出格栅变形模量的变化对填筑体整体的应力和竖向位移基本没有影响,主要影响水平位移的大小。对筋材轴力来说,格栅变形模量从 1 000 MPa 变为 500 MPa,1 500 MPa,2 000 MPa 时最大轴力的变化率分别为 -27%,17%,30%,即格栅变形模量降低时其中的轴力会相应降低,格栅变形模量增加时轴力也相应增大。

5 结 论

针对西南地区高填方工程的初步设计断面,采用有限元方法进行应力应变分析。计算结果表明填筑体的最大竖向位移大约在一半坡高处,符合边坡和土石坝变形的一般规律。土工格栅最大轴力的大小在每级边坡内部沿竖向的分布近似成三角形或梯形,在整体上的分布则呈锯齿形。轴力突变主要发生在两级边坡相邻的位置。

改变参数进行计算,表明回填土变形模量的变化对填筑体整体应力基本没有影响,主要影响位移的大小,其中对竖向位移的影响较大,而对水平位移的影响相对较小;对格栅轴力来说,较小的回填土变形模量会导致格栅轴力增加,但对轴力的分布基本没有影响。此外,格栅变形模量的变化对填筑体整体的应力和竖向位移基本没有影响,主要影响格栅轴力的大小。格栅变形模量降低时其中的轴力会相应降低,变形模量增加时轴力也相应增大,因此,实际工程中在不损失强度和导致边坡严重变形的情况下,适当降低筋材的变形模量,有利于减小筋材受力,降低筋材破坏的风险。

参考文献:

- [1] 王会成. 广西河池机场高填方施工技术[J]. 建筑施工, 2010, 33(11):1123-1125.
- [2] 陈明非,叶世泉,鲁玉忠. 土工格栅加筋土高陡坡路堤应用实践[J]. 人民黄河, 2010, 33(9):141-142.
- [3] 张发春. 土工格栅加筋土高挡墙的现场试验研究[J]. 中国铁道科学, 2008, 29(4):1-7.
- [4] 介玉新. 加筋土高边坡及计算方法[J]. 工程地质学报, 2010, 18(增刊 1):263-267.
- [5] 张宏涛,赵宇飞,纪洪广,等. 节理岩体边坡稳定上限分析方法[J]. 水利水电科技进展, 2011, 31(2):38-42.
- [6] 李德亮,石崇,聂卫平,等. 基于土性相关蒙特卡罗法的争岗滑坡堆积体可靠性分析[J]. 河海大学学报:自然科学版, 2011, 33(3):317-322.
- [7] 狄圣杰,李晓敏,魏楷. GRNN 在边坡稳定预测分析中的应用[J]. 水利水电科技进展, 2011, 31(3):80-83.
- [8] 李智慧,贾苍琴,王贵和,等. 水位骤降对边坡稳定性影响研究综述[J]. 水利水电科技进展, 2011, 31(S1):86-90.
- [9] 张玉,张方方. 变水位多工况下大型渠道土质边坡的稳定分析[J]. 水利水电科技进展, 2010, 30(1):56-60.
- [10] 李凯,陈国荣. 基于滑移线场理论的边坡稳定性有限元分析[J]. 河海大学学报:自然科学版, 2010, 33(2):191-195.
- [11] 周桂云. 基于强度折减的边坡稳定安全系数有限元迭代解法[J]. 水利水电科技进展, 2010, 30(3):58-61.
- [12] 介玉新,李广信. 加筋土数值计算的等效附加应力法[J]. 岩土工程学报, 1999, 21(5):614-616.
- [13] 介玉新,王乃东,李广信. 加筋土计算中等效附加应力法的改进[J]. 岩土力学, 2007, 28(增刊 1):129-132.

(收稿日期 2011-10-10 编辑 熊水斌)

(上接第 33 页)

- [4] BULLARD J W. A three-dimensional microstructural model of reactions and transport in aqueous mineral systems[J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2007, 15(7):711-738.
- [5] WITTMANN F H, ROELFSTRA P E, SADOUKI H. Simulation and analysis of composite structures[J]. Material Science Engineering, 1984, 63(2):239-248.
- [6] BENTZ D P, GARBOCZI E J. Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model[J]. Cement and Concrete Research, 1991, 21(2):325-344.
- [7] BENTZ D P, COVENY P, GARBOCZI E J. Cellular automation simulations of cement hydration and microstructure development[J]. Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering, 1994, 2(4):783-808.
- [8] van BREUGEL K. Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cementbased materials:(II) applications[J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(3):522-530.

- [9] STROEVEN M, STROEVEN P. SPACE system for simulation of aggregated matter application to cement hydration[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(8):1299-1304.
- [10] ZHENG Jian-jun, LI Chun-qing, ZHOU Xin-zhu. Thickness of interfacial transition zone and cement content profiles around aggregate[J]. Magazine of Concrete Research, 2005, 57(7):397-406.
- [11] STROEVEN M. Discrete numerical modelling of composite material[M]. Delft :Melnema, 1999.
- [12] 郑建军, 庞宪委, 熊芳芳. 水泥浆体初凝时间预测的数值方法及其影响因素评价[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(7):927-933.
- [13] TORQUATO S. Random heterogeneous materials: microstructure and macroscopic properties[M]. New York :Springer-Verlag, 2001.
- [14] ZHENG Jian-jun, XIONG Fang-fang, WU Zhi-min, et al. A numerical algorithm for the ITZ area fraction in concrete with elliptical aggregate particles[J]. Magazine of Concrete Research, 2009, 61(2):109-117.

(收稿日期 2011-02-08 编辑 骆超)