

初凝后水泥浆体的弹性模量研究

胡长明, 王玉洲, 马继明

(西安建筑科技大学土木工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要:在复合材料力学理论与流变学开尔文模型基础上建立了一个用以描述水泥浆体水化早期弹性模量成长的模型. 该模型从微观角度出发, 在假设水泥颗粒与水化产物为圆球状且水泥浆体形成的孔结构为圆孔形的基础上, 应用线弹性理论与有孔介质力学理论研究随着时间的增加、水化度不断增大的情况下, 硬化水泥浆体的有效弹性模量. 将该有效弹性模量与流变学开尔文模型理论结合起来得出初凝后水泥浆体弹性模量时变方程. 研究表明: 该模型可用于描述水泥浆体初凝后的弹性模量变化, 且其变化规律与精度和实验数据符合良好.

关键词:开尔文模型; 水化度; 水泥浆体; 弹性模量

中图分类号:TV42

文献标志码:A

文章编号:1006-7930(2012)02-0177-06

水泥基材料的弹性模量是影响混凝土与砂浆结构力学性能最重要的因素之一, 因此研究水泥浆体早期弹性模量对于混凝土和砂浆的工作性能与力学性能具有重要意义. 为了实现对弹性模量的预测, 需要提高对混凝土与砂浆的了解, 明确水泥在水化过程中的性能演化规律. 在水化过程中, 水泥浆体的弹性模量受到多种因素的影响, 例如水灰比、水泥物象组成、龄期、毛细孔结构与分布等等. 水泥浆体水化产物的组成部分, 包括水化硅酸钙凝胶(C-S-H)、氢氧化钙晶体(CH)、未水化水泥等, 这些组成部分的弹性模量相对比较固定^[1-3], 应用这些模量可以预测不同物相组成的硬化水泥浆体的弹性模量.

目前, 国内外在研究水泥浆体弹性模量方面已做了大量工作. Lokhorst^[4]提出了一个层-杆模型, 并建立了一种硬化水泥浆体的层合模型, 用水平层和竖直层的增减来模拟组份的变化, 同时根据各时刻的组份变化导出了水泥弹性模量与水化度的关系, 但是, 该模型将各组分模拟为层合结构, 与水泥颗粒的实际形状相差很大. Haecker 等应用有限元模型研究水泥浆体的弹性模量^[3], 该方法可以同时考虑水泥组成、水灰比、龄期、水泥颗粒粒度分布及孔隙水等, 方法科学合理, 所得到的结果也较为合理, 但是其模型过于复杂, 实际应用中较繁琐. 在国内, 李春江和杨庆生提出了一种水泥浆体水化演化的细观力学模型^[5], 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, 模型相对简单, 应用起来比较方便, 但模型参数取值比较困难; 林枫, MEYER Christian 应用复合材料力学理论和有孔介质力学建立了一个硬化水泥浆体弹性模量细观力学模型^[1], 可以模拟硬化后的水泥浆体弹性模量, 但模型的假设比较理想, 对后期线弹性模量比较显著的水泥浆体比较适用, 可对于前期则精度欠缺.

本文根据硬化水泥浆体弹性模量的细观力学模型^[1]和水泥浆体水化过程中所体现的滞弹性, 在开尔文模型基础上, 收集后期的水泥浆弹性模量; 接着利用后期的数据推算出前期的水泥浆体的弹性模量, 继而推导出初凝后水泥浆体弹性模量时程方程. 该模型实现了从微观到宏观尺度的过渡, 考虑了水泥浆体前期水化过程中各种实际干扰因素的作用, 而且原理上较为科学.

1 模型研究

1.1 水泥的水化度的计算

在水泥水化的过程中, 四种主要矿物 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4FA 经过分解、扩散、溶解的一系列化学过

收稿日期: 2011-07-19 修改稿日期: 2012-03-15

基金项目: 陕西省科技攻关计划资助项目(2011K10-20)

作者简介: 胡长明(1963-), 男, 河南信阳人, 博士, 教授, 研究方向为土木工程造价与管理.

程,形成以 C-S-H 和 CH 为主要成分的水化产物(主要为凝胶).随着水化产物凝胶膜的增厚,水化速度慢慢减缓,以凝胶为主的水化物进入水溶液中,将水泥颗粒慢慢联系起来,如此随着时间的增长,水化反应会越来越慢,直到水泥浆体完全硬化.

本文中的细观模型仅有三部分组成,即水泥颗粒、水泥凝胶和孔洞.假设水泥为均质的圆球形颗粒,而水泥凝胶依附于水泥颗粒并在其上生长,孔洞同样也可看成圆球形.水泥与水接触并发生水化的过程如图 1.对于本文来说,主要研究其在(c)阶段与(d)阶段的弹性模量,而(a)与(b)阶段是在水泥水化的初期,是流态物质,其弹性模量基本为零.

在水泥水化动力学中,水泥颗粒往往被假设为圆球形,且在水化过程中经过成核、界面反应、扩散过程三个阶段,而根据水化速率则分为诱导前期、诱导期、加速期、减速期、稳定期五个阶段.在水化过程中,水泥混合材料逐渐失去可塑性(初凝),随后能慢慢硬化产生强度.由于化学收缩的作用,在硬化的水泥浆结构中形成了孔域.文献[6]在水化模型中提出了充水空隙率 $\phi_w(t)$ 和总孔隙率 $\phi_T(t)$ 的理论计算公式为:

$$\phi_w(t) = \frac{\rho_{cem}(\omega/c) - (f_{exp} + \rho_{cem}CS)\alpha}{1 + \rho_{cem}(\omega/c)} \quad (1)$$

$$\phi_T(t) = \frac{\rho_{cem}(\omega/c) - f_{exp}\alpha}{1 + \rho_{cem}(\omega/c)} \quad (2)$$

$$\psi(t) = \frac{1 - \alpha}{1 + \rho_{cem}(\omega/c)} \quad (3)$$

上式中: ω/c 为水灰比; α 为水化度; ρ_{cem} 为水泥比重; f_{exp} 为水泥的体积膨胀系数; CS 为单位质量水泥的化学收缩; $\psi(t)$ 为水泥未水化率.式(1)中的 $\rho_{cem}CS\alpha/(1 + \rho_{cem}(\omega/c))$ 表示在密封养护条件下由于化学收缩形成的毛细孔率.

文献[6]认为在密封养护条件下,由于水泥化学收缩产生的毛细孔得不到水的补充,水泥与水脱离而使水化反应减缓,因此用公式(4)、(5)计算水化速率并积分得到水化度 $\alpha(t)$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1 \phi_w(t) \psi(t) \frac{\phi_w(t)}{\phi_T(t)} \quad (4)$$

将式(1)、(3)代入式(4),整理得:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \frac{(B - \alpha)^2 (1 - \alpha)}{C - \alpha} \quad (5)$$

式中: $A = \frac{k_1 (f_{exp} + \rho_{cem}CS)^2}{f_{exp} \left[1 + \rho_{cem} \left(\frac{\omega}{c} \right) \right]^2}$; $B = \frac{\rho_{cem}}{f_{exp} + \rho_{cem}CS} \left| \frac{\omega}{c} \right|$; $C = \frac{\rho_{cem}}{f_{exp}} \left| \frac{\omega}{c} \right|$. k_1 为一阶比例常数,随水泥的化学

组成及养护温度的变化而变化.

1.2 硬化水泥浆体弹性模量的计算

根据文献[1,3]的研究成果在龄期达到 14 d 或更久时,水泥浆体的线弹性表现的尤为突出,弹性模量趋于稳定,但缓慢增长,相关学者对水泥各个组分弹性模量的研究结果有所不同,但是都在一定的范围之内,根据文献[1,3]将水泥浆体各个组分的弹性模量列于表 1 所示.

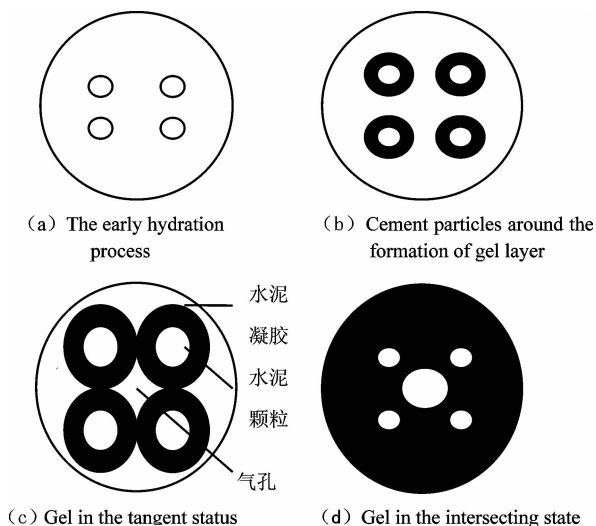


图 1 水泥水化的微结构模型

Fig. 1 The microstructure model of Cement hydration

表1 硬化水泥浆体各个组分的弹性模量

Tab.1 Elastic properties of the constituent components of the hardened cement paste

Elastic moduli	Anhydrous cement	C-S-H(Drained)	C-S-H(Undrained)	CH
Bulk modulus K/GPa	113.0	15.2	18.3	40.0
Shear modulus G/GPa	53.6	9.6	9.6	16.0

根据文献[1]所研究的硬化硅酸盐水泥浆体模型,本文在其理论的基础上进行拓展,根据文献[1]的公式进行推导.

1.2.1 水泥水化产物的模量

水泥水化产物主要由水化硅酸钙凝(C-S-H)和氢氧化钙晶体(CH)组成,文献[1]在其假定的条件下得出水泥水化产物的有效体积模量 $K_{hp}(t)$ 和有效剪切模量 $G_{hp}(t)$ 为:

$$K_{hp}(t) = K_{CSH} + \frac{c_{CH}(K_{CH} - K_{CSH})K_{CSH}}{(1 - c_{CH})(K_{CH} - K_{CSH})\alpha_1 + K_{CSH}} \quad (6)$$

$$G_{hp}(t) = G_{CSH} + \frac{c_{CH}(G_{CH} - G_{CSH})G_{CSH}}{(1 - c_{CH})(G_{CH} - G_{CSH})\beta_1 + G_{CSH}} \quad (7)$$

式中: $\alpha_1 = \frac{3K_{CSH}}{3K_{CSH} + 4G_{CSH}}$; $\beta_1 = \frac{6(K_{CSH} + 2G_{CSH})}{5(3K_{CSH} + 4G_{CSH})}$; c_{CH} 为 CH 在水化产物中所占的体积比,可以通过文献[2]得到,下标 hp 代表水化产物,各模量取值见表1.

1.2.2 水泥浆体骨架的模量

文献[1]假定未水化水泥颗粒被水泥水化产物所包裹,即未水化颗粒可视为“核”,而水泥水化产物可视为其外面的“壳”,水泥水化产物和未水化水泥颗粒组成的水泥浆体骨架位于含毛细孔及孔隙水的水泥浆体之中,并应用三相模型得出水泥浆体骨架的有效体积模量 $K_{ces}(t)$ 与有效剪切模量 $G_{ces}(t)$ 为:

$$c_{ace}(t) = \frac{1 - \alpha(t)}{1 + 1.2\alpha(t)} \quad (8)$$

$$K_{ces}(t) = K_{hp}(t) + \frac{c_{ace}(t)(K_{ace} - K_{hp})(3K_{hp} + 4G_{hp})}{3K_{ace} + 4G_{hp} - 3c_{ace}(K_{ace} - K_{hp})} \quad (9)$$

$$A \left| \frac{G_{ces}}{G_{hp}} \right|^2 + 2B \left| \frac{G_{ces}}{G_{hp}} \right| + C = 0 \quad (10)$$

式中:下标 ces 代表水泥浆体骨架; c_{ace} 为未水化水泥颗粒在其与水泥水化产物所构成的复合体中所占的体积含量比; A 、 B 和 C 均为未水化水泥和水泥水化产物的力学特性以及 c_{ace} 的函数,计算参考文献[7].

1.2.3 硬化水泥浆体的弹性模量

应用 Mori-Tanaka 模型计算排水剪切模量 $G_{cep}(t)$ 与排水体积模量 $K_{cep}(t)$ 为:

$$K_{cep}(t) = K_{ces}(t) - \frac{\phi_r(t)K_{ces}^2(t)}{-\alpha_2(1 - \phi_r(t)K_{ces}(t) + K_{ces}(t))} \quad (11)$$

$$K_{cep}(t) = K_{ces}(t) - \frac{\phi_r(t)G_{ces}^2(t)}{-\beta_2(1 - \phi_r(t)G_{ces}(t) + G_{ces}(t))} \quad (12)$$

式中: $\alpha_2 = \frac{3K_{ces}(t)}{K_{ces}(t) + 4G_{ces}(t)}$; $\beta_2 = \frac{6(K_{ces}(t) + 2G_{ces}(t))}{5(3K_{ces}(t) + 4G_{ces}(t))}$, $G_{cep}(t)$ 、 $K_{cep}(t)$ 为水泥浆体的排水剪切模量与排水体积模量.最后应用线弹性力学,根据下式得出硬化水泥浆体的弹性模量:

$$E(t) = \frac{9K_{cep}(t)G_{cep}(t)}{3K_{cep}(t) + G_{cep}(t)} \quad (13)$$

得到式(13)中的在处理水泥浆体后期线弹性模量较为显著时效果较好,但对于处理如大体积混凝土温度应力(水泥浆体前3~5d时的弹性模量)时则精度欠佳.

1.3 开尔文模型的应用与计算

开尔文体属于固态粘弹性体,在既有弹性体又有粘性体两种成分组成的聚集体中,弹性成分形成骨架,黏性成分填充在骨架构成的空隙之中.在承受外力作用时,骨架和黏性体分别承受应力.在骨架发生

变形的同时,黏性体也流动,一方面消耗部分能量,一方面推迟骨架的变形。

本文中的水化度考虑了水泥浆体化学收缩变形的影响,在水泥浆初凝后应用开尔文模型是适合的,开尔文模型如图2。

对于线性黏弹性模型,当应力张量引起的黏性变形规律和应力偏量与应力球张量分别引起黏性变形的规律相同时,它们的系数满足关系式:

$$E_k/\eta_k = G_{sk}/\eta_{sk} = K_{mk}/\eta_{mk}, \text{具体研究成果见文献[8].}$$

$$\text{对于应力张量} \quad \tau = E_k \gamma + \eta_k \dot{\gamma} \quad (14)$$

$$\text{对于应力偏量} \quad \tau = G_{sk} \gamma + \eta_{sk} \dot{\gamma} \quad (15)$$

$$\text{对于应力球张量} \quad \tau = K_{mk} \gamma + \eta_{mk} \dot{\gamma} \quad (16)$$

式中: E_k G_{sk} K_{mk} 分别为广义开尔文模型各单元的弹性模量、剪切模量、体积模量; η_k η_{sk} η_{mk} 分别为广义开尔文模型各单元的应力张量、应力偏量、应力球张量下的粘性系数。

本文取开尔文体元件,所以 $k = 1$,对式(14)积分得到式:

$$\gamma = \frac{\tau}{E} (1 - e^{-\frac{E}{\eta}t}) \quad (17)$$

将(17)式进行弹性模量变化为(18)式,并得到有效模量为:

$$E(t) = \frac{\tau}{\gamma} (1 - e^{-\frac{E}{\eta}t}) = E_m (1 - e^{-\frac{E_m}{\eta}t}) \quad (18)$$

式中: E_m 即为式(13)的 $E(t = \infty)$ 。

由于黏性系数的规律不易得到,本文取 $H(t) = \frac{\eta(t)}{t}$ 为粘性参数进行计算。研究表明水化龄期达到14 d或更久时,水化水泥浆体的线弹性表现的尤为突出,弹性模量缓慢增长趋于稳定;随着水化龄期延长,凝胶体会逐渐变干,这样就扩大了水泥体中含结晶质的部分,水泥的蠕变会以91 d为一界点而稳定。所以本文将粘性参数作为时间的函数,并表示为 $H(t)$,以未来理论水化度 $\alpha = 1$ 时的硬化水泥浆体的弹性模量 $E(\infty)$ 为公式(21)中的 E_m ,并计算 $E(t)$ ($t = \text{初凝}, t = 14 \text{ d}, t = 28 \text{ d}, t = 56 \text{ d}, \dots, t = 91 \text{ d}$) 多组数据,如下式:

$$E(t) = E(\infty)_{\text{cep}} (1 - e^{-\frac{E(\infty)_{\text{cep}}}{H(t)}}) \quad (19)$$

值得注意的是本文用的开尔文模型是固态粘弹性模型,所以在时间为初凝时,弹性模量为零。本文将得出的多组数据应用到线性回归中得到的函数,结果如图3。

从图中可以看出在14 d以内的时间里粘性参数较大且减少迅速,14 d到91 d的粘性参数减速缓慢且趋于稳定,说明在14 d内水泥浆体弹性模量的增量很大,而14 d到91 d弹性模量增长较慢,与水泥浆体硬度增长情况^[5]相符。

2 模型验证

有关水泥浆体的弹性模量实测数据国内外研究的很少,根据文献[4、5]的研究,本文同样借用混凝土早期的实验数据来进行模型的验证。材料的参数为:水泥的比重 $\rho_{\text{cem}} = 3.2$ 、水泥的体积膨胀系数 $f_{\text{exp}} = 1.15$ 、水泥的化学收缩 $CS = 0.07 \text{ mL/g}$ 、水灰比取0.5;外部环境为密封和常温条件(20℃)。在上述条件下进行计算,本文运用 EViews 应用软件对后期硬化水泥浆体的粘性参数进行拟合,拟合度达到95%,得到黏性参数随时间的拟合曲线方程为

$$H(t) = 12.19 + \frac{225.87}{(t - 0.0125)} \quad (20)$$

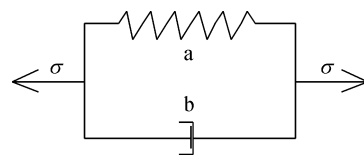


图2 开尔文模型

Fig. 2 Kelvin model

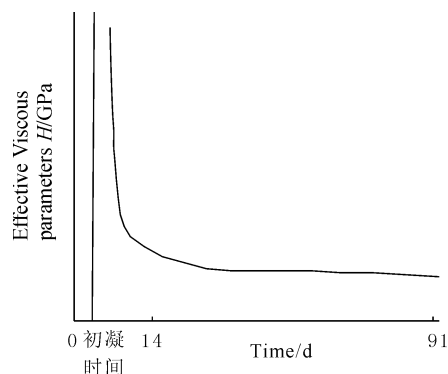


图3 水泥浆体粘性参数
随时间变化曲线

Fig. 3 The curve of cement
slurry viscous parameters

在上述条件下求得的粘性参数曲线如图4,求得的水泥浆体的弹性模量曲线如图5.

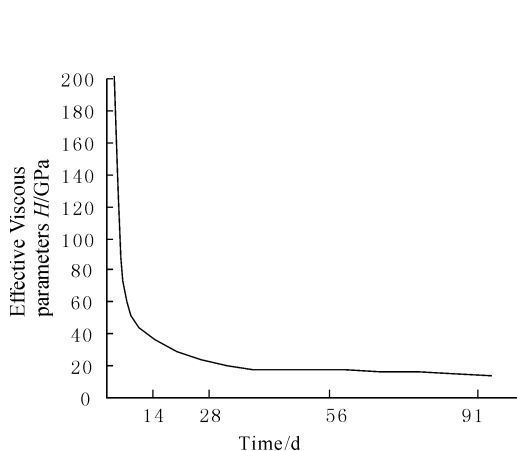


图4 随时间变化的有效粘性参数曲线

Fig. 4 The curve of cement slurry viscous parameters

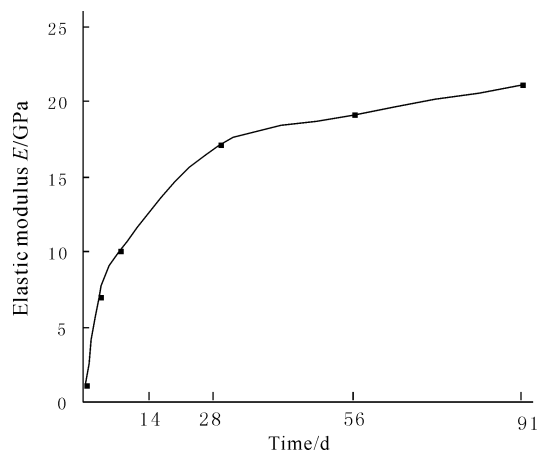


图5 水泥浆体有效弹性模量曲线

Fig. 5 The effective elastic modulus curve of cement paste

将水泥浆体的弹性模量与混凝土的弹性模量进行转换如下式:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{\lambda}{\mu E_{cp} + (1 - \mu) E_{agg}} + \frac{1 - \lambda}{E_{cp}} \quad (21)$$

式中: E_{cp} 为水泥浆体的弹性模量; E_c 为混凝土的弹性模量; E_{agg} 为混凝土中其他组分相得弹性模量相关的几何参量, 且 $\lambda = \sqrt{V_{agg}}$, $\mu = 1 - \sqrt{V_{agg}}$.

进行计算, 得到图6, 对照实验数据, 可以明确实验数据与曲线的关系。

将本文的水泥浆体弹性模量的时变方程代入公式(21), 便可得到混凝土弹性模量的时变方程式, 与文献[9]中的混凝土的弹性模量时程方程式 $E_c(t) = E_0(1 - e^{-at^b})$ 极为相似. 不过文献[9]中的混凝土弹性模量是从宏观方面考虑, 由大量实测数据拟合出的公式, 而本文给出的方程式是从微观过渡到宏观方面, 并与大量的混凝土材料常数与特定养护条件结合起来的, 所以较之文献[9]的结果, 其与实际情况拟合更好。

3 结 论

水泥浆体作为一种复合材料, 水化过程是个复杂的物理化学过程, 本文是考虑在常温条件下的水化过程, 虽然, 本文使用的是PI型硅酸盐水泥, 未掺入水泥混合材料, 与现实中使用的水泥具有很大的不同, 但本文所使用的方法可推广应用到其他的硅酸盐类水泥. 在研究过程中, 考虑了水泥水化过程中化学收缩对模型孔隙率的影响, 使得计算的硬化水泥浆体后期弹性模量更加精确, 且整个模型需要的材料参数多, 使得计算结果更加接近于材料变化的真实情况. 通过本文的研究可以得到以下结论:

(1) 在材料常数一定的情况下, 水泥的粘性参数随时间变化的方程可用 $H(t) = 12.19 + \frac{225.87}{(t - 0.0125)}$ 表达, 进而计算出初凝后水泥浆体的弹性模量方程为: $E(t) = 25(1 - e^{(-\frac{25}{H(t)})})$, 研究结果表明采用该模型计算的结果与有关实验数据符合很好, 并且该模型可用于施工期混凝土可靠度的分析等工程应用。

(2) 水泥浆体是一种粘弹性材料, 其在前期的粘性性质很明显, 后期粘性性质不明显, 而弹性性质显著, 弹性模量成倒指数形式分布. 水泥浆体与混凝土在其硬化的过程中呈现出滞弹性的性质。

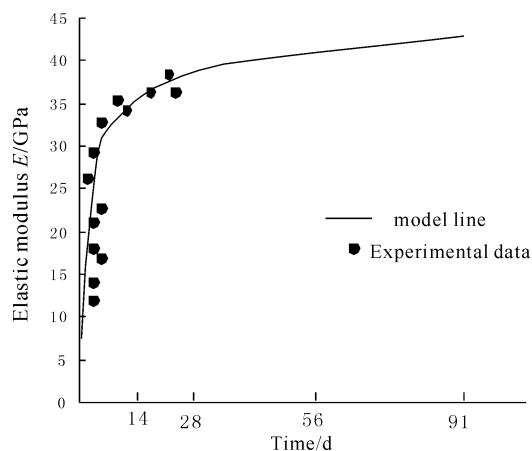


图6 混凝土有效弹性模量曲线

Fig. 6 The effective elastic modulus curve of concrete

参考文献 References

- [1] 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 Materialiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 184-189.
- [2] Bernard O, Ulm F, 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.
- [3] Haecker C J, Garboczi G J, Bullard J W, et al. Modeling the linear elastic properties of Portland cement paste [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(10): 1948-1960.
- [4] Lokhorst S J, van Breugel K. Simulation of the effect of geometrical changes of the microstructure on the deformation behavior of hardening concrete[J]. Cem Concr Res, 1997, 27(10): 1465-1479.
- [5] 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. Micro-mechanical model and property evolution for hydration of cements [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2006, 23(1): 117-123.
- [6] DALE P Bentz. Influence of water-to-cement ratio on hydration kinetics: simple models based on spatial considerations[J]. Cement and Concrete Research, 2006, (36): 238-244.
- [7] CHRISTENSEN R M. A critical evaluation for a class of micromechanics models [J]. Journal of Mechanics and Physics of Solids, 1990, 38(3): 379-340.
- [8] 黄耀英, 沈振中, 吴中如. 不同应力分量下广义开尔文模型粘性系数探讨[J]. 应用力学学报, 2007, 24(4): 588-591.
HUANG Yao-ying, SHEN Zhen-zhong, WU Zhong-ru. Generalized Kelvin Model under Different Stress State[J]. Chinese Journal of Applied Mechanics, 2007, 24(4): 588-591.
- [9] 朱伯芳. 混凝土的弹性模量、徐变度与应力松弛系数[J]. 水力学报, 1985(9): 55-61.
ZHU Bo-fang. Elastic modulus, creep and stress relaxation coefficients of concrete[J]. Shuili xuebao, 1985(9): 55-61.

Elastic modulus research on initial setting of cement pastes

HU Chang-ming, WANG Yu-zhou, MA Ji-ming

(School of Civil Eng., Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China)

Abstract: According to the theory of composite material mechanics and the Kelvin model of rheology, a model to describe the hydration of cement pastes at an earlier stage is established. The premise of this model is that the shape of the Cement particles and hydration products is spherical and the pore structure shaped by the Cement paste is like the shape of hole. According to Linear theory and Elasticity theory, the effective elastic modulus at the time past and the degree of hydration increasing is also studied. Finally, with the rheological Kelvin model theory, the elastic modulus range equation of cement pastes is withdrawn. The results show that the model is applicable to describe elastic modulus variation about the initial setting of cement pastes, and the variation and accuracy is in good agreement with the data of the literature.

Key words: Kelvin model; degree of hydration; cement paste; modulus