

硬化水泥浆体弹性模量细观力学模型

林 枫^{*1,2}, MEYER Christian¹

(1. 美国哥伦比亚大学 土木工程与工程力学系, 美国纽约 10027; 2. 清华大学 土木工程系, 北京 100084)

摘 要: 应用复合材料力学理论和有孔介质力学(Poromechanics)理论建立了一个描述硬化硅酸盐水泥浆体弹性模量的细观力学模型, 将硬化水泥浆体从不同尺度上划分为 4 个层次, 即 C-S-H 凝胶、水泥水化产物、水泥浆体骨架和水泥浆体, 分别应用不同的细观力学模型予以描述: 将 C-S-H 视为饱和的有孔介质; 应用 Mori-Tanaka 模型描述水泥水化产物的弹性性质; 应用三相模型(Three-phase model)模拟水泥浆体骨架的有效弹性模量; 最后, 再次应用 Mori-Tanaka 模型和有孔介质理论, 计算水泥浆体的排水和不排水弹性模量(Drained and undrained elastic moduli)。该模型所需要的参数为水泥浆体各个组成部分的自身弹性性质, 使用方便。通过预测文献中的实测结果, 证明了该模型的有效性。

关键词: 硅酸盐水泥浆体; 有效弹性模量; 复合材料力学; 有孔介质力学; 细观力学模型

中图分类号: TU52; TB330.1 **文献标识码:** A

Micromechanics model for the effective elastic properties of hardened cement pastes

LIN Feng^{*1,2}, MEYER Christian¹

(1. Department of Civil Engineering and Engineering Mechanics, Columbia University, New York 10027, USA;
2. Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The theories of mechanics of composite materials and poromechanics were used to develop a micromechanics model capable of simulating the effective elastic properties of Portland cement pastes. Using different length scales, four composite media could be identified for cement pastes and they were simulated using different modeling schemes: the C-S-H matrix was considered as a saturated porous medium; the hydration products were modeled using the Mori-Tanaka scheme; the effective elastic properties of the skeleton of cement paste were described using the three-phase model (or the generalized self-consistent scheme model); and finally the drained and undrained elastic moduli of cement pastes were simulated using the Mori-Tanaka scheme and the theory of poromechanics. The inputs of the proposed model are the intrinsic properties of the constituent components of cement pastes and can be easily obtained in the literature. The proposed model was used to predict the experimental results in the literature and the results demonstrated the effectiveness and accuracy of the model.

Keywords: Portland cement paste; effective elastic moduli; mechanics of composite materials; poromechanics; micromechanics model

硅酸盐水泥浆体的弹性特性是影响水泥砂浆或混凝土弹性特性的主要因素之一^[1], 研究其弹性模量有着很大的实际意义。水泥浆体的弹性模量以往大都通过实测获得, 但是由于水泥浆体水灰比、水泥组成及龄期等的复杂性, 使得实测水泥浆体弹性模量的实际应用受到很大的限制。由于水泥浆体的各个组成部分, 包括水化硅酸钙凝胶(C-S-H)、氢

氧化钙晶体(CH)、未水化水泥及孔隙水等的弹性模量相对比较固定^[2,3], 应用这些模量预测水泥浆体的弹性特性有很广的应用领域, 它可以考虑水泥浆体由于水灰比和龄期不同所导致的组成成分不同, 从而模拟不同水泥浆体的弹性模量。

近年来, 应用细观力学模型研究水泥浆体的弹性力学性质得到一定的发展。Bernard 等提出了一

收稿日期: 2006-05-10; 收修改稿日期: 2006-08-14

通讯作者: 林 枫, 博士, 讲师, 主要从事水泥基材料的理论、实验及应用研究 E-mail: fenglin@tsinghua.edu.cn

种硬化水泥浆体的细观力学模型分析其弹性特性^[2],但在他们的模型中未考虑未水化水泥颗粒的影响,而这对低水灰比硬化水泥浆体是非常关键的;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,所得到的结果也比较合理,但是其模型非常复杂,实际应用较繁琐;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^[4],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,与文献[3]的模型相比,文献[4]的模型相对简单,应用起来比较方便,但由于其将水泥水化物视为一种介质,模型参数取值比较困难。

基于此,本文中应用复合材料力学理论^[5]和有孔介质力学(Poromechanics)^[6]理论建立了一个描述硬化硅酸盐水泥浆体弹性模量的细观力学模型。该模型应用多尺度模拟(Multi-scale modeling)的概念,将硬化硅酸盐水泥浆体由下至上划分为4个不同的层次,分别为C-S-H凝胶、水泥水化产物、水泥浆体骨架和水泥浆体,其中上一级层次的模拟以下一级模拟得到的有效弹性性质作为输入,最后获得硬化硅酸盐水泥浆体的有效弹性模量。该多尺度模型以水泥浆体组成成分的自身弹性特性为参数,其原理比单一尺度模型更加科学,且形式简单,使用方便。该模型所使用的方法也可以用于分析水泥砂浆及混凝土的有效弹性模量。

1 硬化硅酸盐水泥浆体各组分的弹性性质

硬化硅酸盐水泥浆体,根据其水化前水泥组成成分、水灰比和龄期等的不同,可以包括未水化水泥颗粒、C-S-H和CH等水化产物、孔隙及孔隙水等。对于水灰比较高且龄期较长的水泥浆体,水泥可能已经充分水化而存在极其少量的未水化水泥颗粒;但是对于低水灰比水泥浆体,即使在很长龄期时未水化水泥颗粒仍是水泥浆体的重要组成部分,其力学性质也影响着水泥浆体的有效弹性模量。未水化水泥主要由C₃S、C₂S、C₃A和C₄AF组成。而对于水化产物,根据水化前水泥的成分,其组成有C-S-H、CH、水化硫铝酸钙晶体(俗称钙矾石)、C-A-S、C-F-S及一定的可挥发水等,其中C-S-H和CH为主要组成成分。硬化硅酸盐水泥浆体的有效弹性模量由这些组成成分的力学性质及孔隙率等

决定。

首先,未水化水泥的4个主要组分的弹性模量的实测研究近几年成果较多,在文献[3]中有较全面的讨论。根据这些研究成果,未水化水泥的4个主要组分的弹性模量有一定的不同,但是差别不大;不同研究者的实测结果也有一定的出入,但都在一定的范围之内。为简化起见,本文中将未水化水泥的各个组分视为一种弹性介质,它们的弹性模量依据文献[7]的实测结果取值,其体积模量 K 和剪切模量 G 分别为113 GPa和53.6 GPa。

对于水泥水化产物中的CH晶体,其弹性模量也可以用试验确定,本文中应用文献[8]的实测结果,其体积模量 K 和剪切模量 G 分别为40 GPa和16 GPa。而水泥水化产物中的最主要成分C-S-H为一种多孔的凝胶介质,其弹性模量可以分为排水(Drained)和不排水(Undrained)两种^[2,6]。其排水弹性模量可以通过纳米球印硬度试验(Nanoindentation test)获得^[6];而对于饱和的C-S-H,在瞬时荷载作用下,其弹性模量为不排水模量,可以根据孔隙水的体积模量应用有孔介质力学理论求得^[6]。对于大多数的水泥浆体,在未失水或失水很少的情况下,C-S-H一般处于饱和状态,即其凝胶孔(Gel pores)为水所充满。根据文献[2]和文献[9]的研究结果,C-S-H可以分为高密度和低密度两种,但它们之间的比例比较复杂,而且它们的排水弹性模量差别不大。因此,本文作者根据文献[9]的结果,将C-S-H的排水体积模量和剪切模量分别取为15.2 GPa和9.6 GPa,其不排水体积模量取为18.3 GPa。而对于水泥水化产物的其它成分,根据文献[3]的实测结果,水化硫铝酸钙晶体的弹性模量与C-S-H接近,而其它成分含量又很少,因此本文中将它们视为与C-S-H一致的介质。孔隙水的体积模量根据文献[10]取为2.2 GPa。水泥浆体的各个组分的弹性模量如表1所示。尽管不同研究者的实测结果有一定的差别,但是表1中所列的数值可以视为水泥浆体各个组分的固有力学性质,它们不随水泥浆体的不同而变化。

2 硬化水泥浆体弹性模量细观力学模型

硬化水泥浆体是一种多孔的复合材料,应用不同的尺度观察硬化水泥浆体可以看到不同的物质形态。对于一般的硅酸盐水泥浆体,可以将研究对象划分为4个不同的层次,由小到大分别为C-S-H

式中: 下标 ace 表示未水化水泥 (Anhydrous cement); α 为水化程度。这样, 可以应用水泥水化产物层的分析结果和已知的未水化水泥颗粒弹性模量作为输入来计算水泥浆体骨架的有效弹性模量^[13]。其中体积模量 K_{ces} 可以由下式计算得到:

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

式中: 下标 ces 代表水泥浆体骨架 (Cement paste skeleton); K_{ace} 为未水化水泥颗粒的体积模量, 其取值参见表 1。而水泥浆体骨架的剪切模量也可以通过求解如下二次方程获得:

$$A \left(\frac{G_{ces}}{G_{hp}} \right)^2 + 2B \left(\frac{G_{ces}}{G_{hp}} \right) + C = 0 \quad (5)$$

其中的 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。具体计算可参见文献 [13]。式 (5) 有 2 个解。对于水泥浆体骨架, 其体积模量往往大于剪切模量, 因此可以很容易地获得水泥浆体骨架的剪切模量。

2.4 硬化水泥浆体

最后, 应用水泥浆体骨架的有效弹性模量和水泥浆体的毛细孔隙率, 可以计算硬化水泥浆体的弹性模量。在此之前必须解决 2 个问题。首先是孔隙率 ϕ 的计算问题。如果不计水泥浆体在硬化过程中的体积收缩, 根据 Powers 等的理论^[12], 水泥浆体的毛细孔隙率 (Capillary pore ratio) 可以表示为

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{0.0625\alpha}{0.32 + w/c} + \frac{1.0}{0.32 + w/c} (w/c - 0.4\alpha) \\ &= \frac{w/c - 0.3375\alpha}{0.32 + w/c} \end{aligned} \quad (6)$$

其中 w/c 为水灰比。式 (6) 计算所得的孔隙率 ϕ 不包括位于 C-S-H 中的凝胶孔 (Gel pores), 这符合水泥浆体的实际。应用式 (6) 计算得到的孔隙率往往比实际孔隙率偏大, 但对于在硬化过程中水分补充充分、一直处于饱和状态的水泥浆体而言, 式 (6) 的计算结果基本正确; 而对于其它养护情况, 应用式 (6) 计算得到的水泥浆体弹性模量将偏小。

硬化水泥浆体的力学模型可以将水泥浆体骨架和毛细孔 (Capillary pores) 及其中的孔隙水视为硬化水泥浆体复合介质的组成成分。对于高龄期的水泥浆体, 其孔隙率一般不大, 因此仍可以应用 Mori-Tanaka 模型描述其有效力学特性。在这里, 首先分析硬化水泥浆体的排水弹性模量。应用 Mori-Tanaka 模型, 将毛细孔视为均匀分散于水泥浆体

骨架中的嵌入介质, 且假定其形状为圆球形, 由于所分析的为硬化水泥浆体的排水弹性模量, 可以假定孔隙的弹性模量为零; 假定水泥浆体骨架为 Mori-Tanaka 模型中的基质, 这样, 可以计算硬化水泥浆体的排水弹性模量 (Drained elastic moduli) 为

$$K_{cep}^d = K_{ces} - \frac{\phi K_{ces}^2}{\alpha_2 (1 - \phi) K_{ces} + K_{ces}} \quad (7)$$

$$G_{cep}^d = G_{ces} - \frac{\phi G_{ces}^2}{\beta_2 (1 - \phi) G_{ces} + G_{ces}} \quad (8)$$

其中: $\alpha_2 = \frac{3 K_{ces}}{(3 K_{ces} + 4 G_{ces})}$; $\beta_2 = \frac{6 (K_{ces} + 2 G_{ces})}{5 (3 K_{ces} + 4 G_{ces})}$; K_{cep}^d 和 G_{cep}^d 分别为硬化水泥浆体的排水体积模量及排水剪切模量。

应用式 (7) 和式 (8) 的结果可以进一步计算饱和硬化水泥浆体的不排水弹性模量 (Undrained elastic moduli)。根据有孔介质理论^[6], 水泥浆体的比奥特系数 (Biot coefficient) 可以表示为

$$b = 1.0 - K_{cep}^d / K_{ces} \quad (9)$$

在此基础上, 比奥特模量 (Biot modulus) 的倒数为

$$\frac{1}{N} = \frac{b - \phi}{K_{ces}} \quad (10)$$

这样, 饱和硬化水泥浆体的不排水体积模量为

$$K_{cep}^u = K_{cep}^d + b^2 M \quad (11)$$

其中:

$$M = \frac{N K_w}{K_w + N \phi} \quad (12)$$

而 $K_w = 2.2 \text{ GPa}$ 为孔隙水的体积模量。

饱和水泥浆体的不排水剪切模量与排水剪切模量一致^[6], 即

$$G_{cep}^u = G_{cep}^d \quad (13)$$

最后, 硬化水泥浆体的杨氏模量 E 可以根据线弹性力学理论由体积模量和剪切模量获得^[14], 即

$$E = \frac{9 K G}{3 K + G} \quad (14)$$

3 模型测试

有关硬化水泥浆体弹性模量的实测数据较少, 文献 [3] 中对水泥 D (水泥 D 为美国国家标准及技术研究院 (NIST) 的一种标准试验用水泥, 性质与一般的美国类 (Type) 水泥类似) 的一种实测结果是其中信息较全的一组。本文中应用该组数据验证硬化水泥浆体弹性模量细观力学模型的准确性。文献 [3] 应用弹性共振试验测试饱和水泥浆体的弹

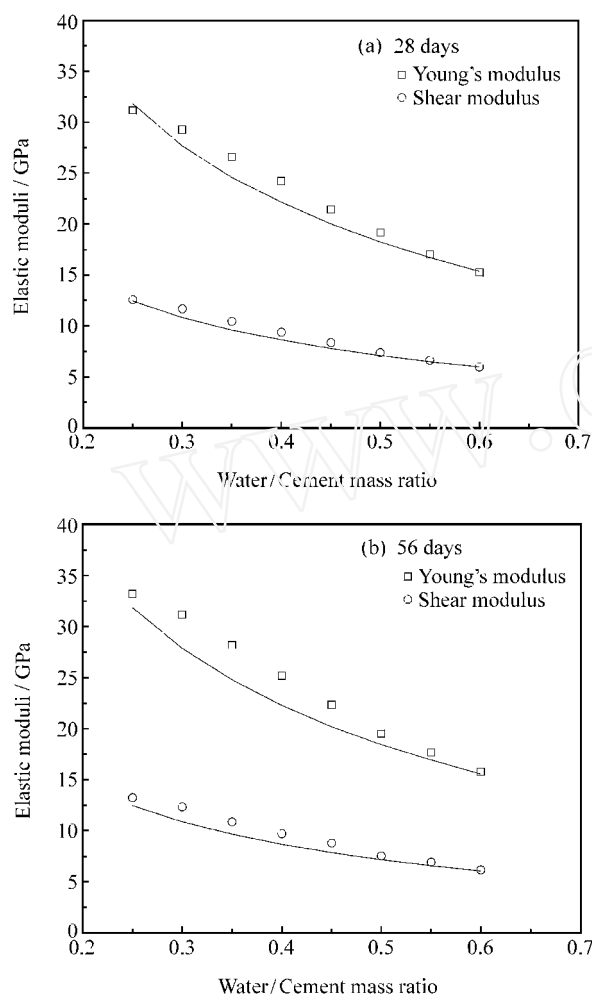


图2 模型预测结果与文献[3]中水泥 D 实测结果的比较

Fig. 2 Comparisons between the model predictions and the experimental results of the D cement in Reference [3]

((a) At an age of 28 days; (b) At an age of 56 days)

性模量。在该类试验中, C-S-H 凝胶的弹性力学行为为不排水响应, 因此 C-S-H 的弹性模量应取表 1 中的不排水模量, 而测试最终得到的水泥浆体有效弹性模量也为不排水模量。模拟中所需要的其它弹性参数皆参照表 1 取值。而对于 CH 晶体的体积比, 该文献提供了应用 CEMHYD3D 的模拟结果。本文中应用该结果作为输入, 即 $c_{CH} \approx 0.21$ 。本文中模型所用到的水化程度 α 的数据也由该文获得。

图 2(a) 和图 2(b) 分别给出了 28 d 龄期和 56 d 龄期试验实测结果与本文中模型模拟结果的比较。可以看出, 28 d 龄期水泥浆体的模拟结果与实测结果吻合得非常好; 而对于 56 d 龄期的水泥浆体, 模型模拟结果比实测结果偏小, 但偏小幅度不大。这

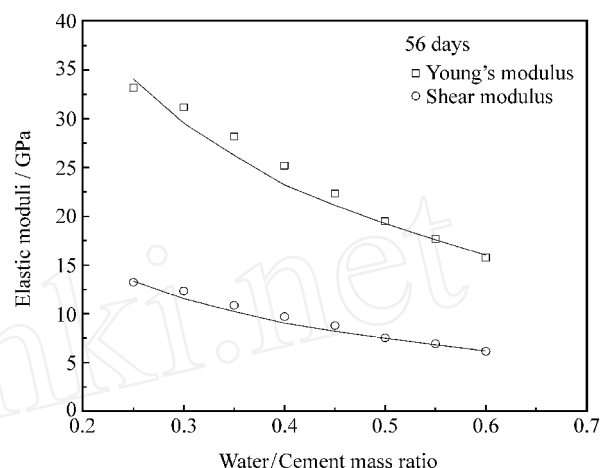


图3 模型预测结果与文献[3]中水泥 D 实测结果的比较
(应用文献[3]中的孔隙率数据)

Fig. 3 Comparisons between the model predictions and the experimental results of the D cement in Reference [3] using the provided data of capillary pore ratio

种偏小是由于在计算中应用式(6)计算水泥浆体的毛细孔隙率所致。虽然在文献[3]中, 水泥浆体的养护条件比较好, 但这并不能完全阻止体积收缩的产生, 文献[3]应用 CEMHYD3D 的模拟结果也说明了这一问题。在 28 d 龄期, 这种收缩的影响并不明显; 但在 56 d 龄期, 这种收缩使得式(6)的计算结果偏大较多。图 3 给出了应用文献[3]中给出的孔隙率计算 56 d 龄期弹性模量的结果, 模型预测结果与实测结果吻合得很好。

4 结论与讨论

应用复合材料力学中的 Mori-Tanaka 理论和三相模型理论 (Three-phase model) 及有孔介质力学 (Poromechanics) 理论建立了一个模拟硬化硅酸盐水泥浆体弹性模量的细观力学模型, 将硬化水泥浆体划分为 4 个不同的层次, 在每一层次分别应用不同的复合材料力学理论或有孔介质力学理论予以模拟。模型概念清楚, 理论合理科学且适用于各种未添加掺合料的硅酸盐水泥。与实测结果的比较表明, 该模型能够很好地模拟硬化硅酸盐水泥浆体的弹性模量, 有一定的实际意义和应用价值。

本文中目前的模型仅针对一般的硅酸盐水泥, 对于工程上常用的掺有掺合料的水泥没有涉及。但是, 应用本文中的思路, 完全可以建立考虑不同掺合料的水泥浆体细观力学模型。本文中的思路也可以进一步拓宽应用于描述水泥砂浆和混凝土的弹性

性质。这些问题值得进一步研究解决。

在实际应用中, 应用式 (6) 计算得到的孔隙率往往偏大。对于这个问题, 可以结合水泥浆体的体积收缩计算予以解决。

参考文献:

- [1] 郑建军, 周欣竹, 姜 璐. 混凝土杨氏模量预测的三相复合球模型 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(1): 102-107.
Zheng Jianjun, Zhou Xinzhu, Jiang Lu. Three phase composite sphere model for the prediction of Young's modulus of concrete [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(1): 102-107.
- [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] 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 Chunjiang, Yang Qingsheng. Micro-mechanical model and property evolution for hydration of cements [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1): 117-123.
- [5] Christensen R M. Mechanics of composite materials [M]. New York: John Wiley and Sons, 1979: 31-72.
- [6] Coussy O. Poromechanics [M]. New York: John Wiley and Sons, 2004: 37-112.
- [7] Acker P. Micromechanical analysis of creep and shrinkage mechanisms [C]. Ulm F J, Bazant Z P, Wittmann F H, eds. Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Other Quasi-brittle Materials. Cambridge, Massachusetts State: Elsevier Science Publisher B. V. of Amsterdam, 2001: 15-25.
- [8] Monteiro P J M, Chang C T. The elastic moduli of calcium hydroxide [J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(8): 1605-1609.
- [9] Ulm F J, Constantinides G, Heukamp F H. Is concrete a poromechanics material? A multiscale investigation of poroelastic properties [J]. Materials and Structures, 2004, 37(265): 43-58.
- [10] Lide D R. CRC handbook of chemistry and physics, 78th edition [M]. Boca Raton: CRC Press, 1997: 6-127.
- [11] Mori T, Tanaka K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions [J]. Acta Metall, 1973, 21(5): 571-574.
- [12] Powers T C, Brownyard T L. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste [J]. J Am Concr Inst (Proc), 1947, 43: 101-132, 249-336, 469-505, 549-602, 669-712, 845-880, 933-992.
- [13] Christensen R M. A critical evaluation for a class of micro-mechanics models [J]. Journal of Mechanics and Physics of Solids, 1990, 38(3): 379-340.
- [14] Sokolnikoff I S. Mathematical theory of elasticity [M]. New York: McGraw-Hill, 1956: 56-71.