

基于中心粒子水化模型的水泥水化动力学研究

宋固全¹, 任晓¹, 吴浪²

(1. 南昌大学 建筑工程学院, 江西 南昌 330031; 2. 江西科技师范大学 建筑工程学院, 江西 南昌 330013)

摘要:在 K. B. Park 提出的中心粒子水化模型的基础上, 考虑内、外部水化产物的具体特征以及自由水与水化产物接触相界面积的减小导致水泥水化速率减小这 2 个因素, 建立硅酸盐水泥的微观水化模型, 并用于预测水化速率随水化程度的变化关系。结果表明, 在水泥的整个水化过程中, 修正的微观水化模型都能够更真实地反应水泥水化速率与水化程度变化的关系。

关键词:水化; 动力学; 水化速率

中图分类号: TQ172.1 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2013)02-0019-05

Research on Cement Hydration Kinetics Based on Center-particles Hydration Model

SONG Guquan¹, REN Xiao¹, WU Lang²

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Nanchang University, Nanchang 330031; 2. School of Civil Engineering and Architecture, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Based on the center-particles hydration dynamic model proposed by K. B. Park, the micro-structural hydration model of Portland cement was built considering two factors which were characteristics of inner and outer hydration products as well as the decrease of the hydration rate due to the reduction of free water and the reduction of the interfacial area of contact between the free water and hydration products. The model was used to predict the variation relationship of the hydration rate with the change of hydration degree. The results show that in the whole cement hydration process the revised micro-structural model can simulate the relationship between the cement hydration rate and hydration degree well.

Key words: hydration; kinetics; hydration rate

水泥的水化是一个复杂的物理化学过程, 过程中伴随着热量释放和强度提高, 需要从微观角度建立水泥水化动力学模型深入分析。水泥水化的微观结构变

化的模拟及宏观物理力学性能的关系被国内外研究者所关注, 并已取得一些成果。Tomosawa^[1]提出了中心粒子模型, 用于模拟硅酸盐水泥水化过程中的放热速率和混凝土绝热温升试验; D'Aloia 等^[2]通过试验建立了水化过程中放热速率随着时间的变化关系; Bentz^[3]和 Mounanga 等^[4]通过试验建立了水化程度与时间的关系; 吴浪等^[5]建立了不同水灰质量比(简称水灰比)情况下水化程度与水泥浆体弹性性质的关系。Ye 等^[6]利用超声波技术监控水化进程中固相和液相的含量, 进而确定超声波速与水化程度的关系。由于借助电子扫描显微镜、超声波技术等试验手段耗资大, 时间长, 并且水化过程同时会受到水灰比、水泥化学成分、粒度、外界温度、湿度及外加剂等多种因素的影响, 所以水泥水化研究无论从理论到实践都是一个十分复杂的问题; 因此, 建立水泥水化的微观模型, 基于模型进行数值仿真分析具有一定的优越性。研究发现, 水泥的化学组分、养护温度、水灰比、水泥细度及颗粒大小等是水泥水化进程重要的影响因素^[7]。基于 Park^[8-9]提出的水化模型, 本文中考虑内、外部水化产物的具体特征以及自由水与水化产物接触相界面积的减小导致的水泥水化速率减小这 2 个因素, 建立硅酸盐水泥的微观水化模型, 并用于预测水化速率随着水化程度的变化关系。

1 中心粒子水化模型

最早提出的中心粒子水化模型^[1]可用于模拟水泥浆体的水化过程, 但该模型假定水泥颗粒浸没在无限水环境中, 而且没有考虑水灰比对水化过程的影响。考虑到水泥的各相矿物组成、水灰比、水泥颗粒粒径和温度等因素, 对模型进行修正, 给出水泥的水化动力学方程^[8-9]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3m_w}{(v+m)r_0\rho_c} \cdot \left[\left(\frac{1}{k_d} - \frac{r_0}{D_e} \right) + \frac{r_0}{D_e} (1-\alpha)^{-\frac{1}{3}} + \frac{1}{k_r} (1-\alpha)^{-\frac{2}{3}} \right]^{-1}, \quad (1)$$

式中: α 为水泥的水化程度; t 为水化反应时间, h; v 为与水泥反应的理论水灰比; m 为 C-S-H 凝胶体中的

收稿日期: 2012-08-07, 修回日期: 2012-09-04。

基金项目: 江西省科技支撑计划项目, 编号 2009BHB15600。

第一作者简介: 宋固全(1964—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为土木工程中的力学问题。电话: 13807061964, E-mail: qgsong@ncu.edu.cn。

通信作者: 任晓(1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向为土木工程中的力学问题。电话: 15979030320, E-mail: guidarenxiao@126.com。

物理结合水的质量, g ; ρ_c 为水泥颗粒的密度, g/cm^3 ; m_w 为 C-S-H 凝胶体内毛细孔洞水的质量, g ; r_0 为未水化水泥颗粒的半径, μm ; D_e 为水在水化产物中的有效扩散系数; k_r 为水泥表面反应率系数; k_d 为占主导地位的反应控制系数。 k_d 可以用下式表示:

$$k_d = \frac{B}{\alpha^{1.5}} + C\alpha^3, \quad (2)$$

式中 B 、 C 分别为温度对水化速率的影响系数。水的有效扩散系数 D_e 受毛细孔曲率和半径的影响, 可用下式表示:

$$D_e = D_{e0} \ln\left(\frac{1}{\alpha}\right), \quad (3)$$

式中 D_{e0} 为早期 C-S-H 凝胶仍为松散状态时的有效扩散系数。

此外, Arrhenius 规则^[10]可以反应温度对模型参数的影响:

$$B = B_{20} \exp\left[-\beta_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right], \quad (4)$$

$$C = C_{20} \exp\left[-\beta_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right], \quad (5)$$

$$D_e = D_{e20} \exp\left[-\beta_3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right], \quad (6)$$

$$k_r = k_{r20} \exp\left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right], \quad (7)$$

式中: B_{20} 、 C_{20} 、 D_{e20} 、 k_{r20} 分别为 B 、 C 、 D_e 、 k_r 在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的值; β_1 、 β_2 、 β_3 、 E/R 分别为 B 、 C 、 D_e 、 k_r 的活化能, K 。

C-S-H 凝胶体内毛细孔洞水的质量随着水化过程的进行而改变, 它与水化程度的关系式如下:

$$m_w = \frac{w_0 - 0.38\alpha w_{e0}}{w_0}. \quad (8)$$

式中 w_{e0} 、 w_0 为水泥和水按比例混合的质量分数。

2 微观水化模型

2.1 内、外部 C-S-H 凝胶的定义

图 1 为硬化中水泥浆体的扫描电镜图像, 对其进行切面处理, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 未水化水泥的外部除了氢氧化钙及毛细孔洞外, 水化产物有明

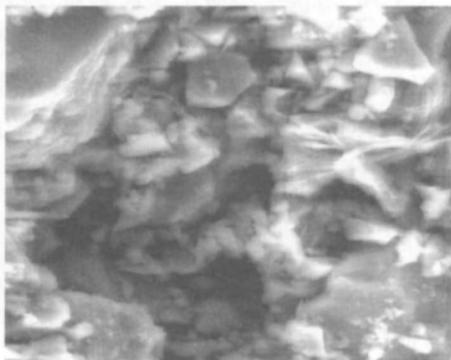
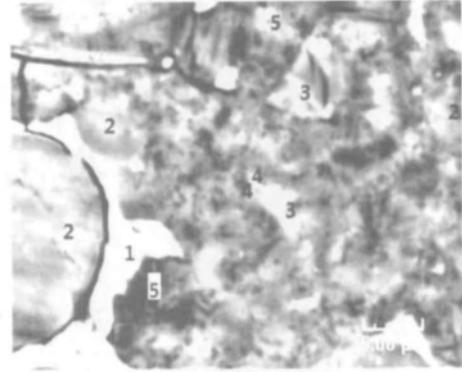


图 1 硬化水泥浆体的扫描电镜图像(放大 5 000 倍)

Fig. 1 SEM image of hardened cement pastes (enlarged 5 000 times)



1—未水化的水泥; 2—内部水化产物; 3—氢氧化钙; 4—外部水化产物; 5—毛细孔洞。

图 2 硅酸盐水泥的微观水化模型

Fig. 2 Micro-structural hydration model of Portland cement

显的分层, 其中靠近未水化水泥的水化硅酸钙凝胶孔洞较少, 更为致密, 因而水更难渗透; 而在其外圈是孔洞更多, 更稀疏的水化硅酸钙凝胶; 因此, 将密度更高的 C-S-H 凝胶定义为内部水化产物, 而更疏松、孔洞更多的 C-S-H 凝胶定义为外部水化产物。

Jennings^[11]定义的 C-S-H 凝胶由最小粒径为 4.2 nm 的基本颗粒(C-S-H 凝胶颗粒)组成, C-S-H 凝胶包括 2 种不同种类的凝胶孔: 大、小凝胶孔。大凝胶孔的直径范围为 312 nm , 并且很多 C-S-H 颗粒可能会沉淀在大凝胶孔洞中, 从而减小扩散速率甚至完全阻挡扩散。图 3 所示为 C-S-H 颗粒的沉淀机理。

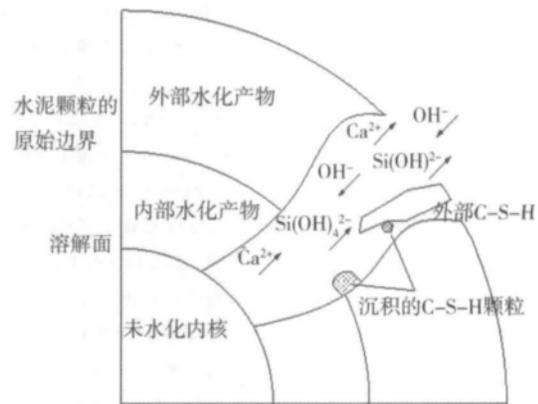


图 3 C-S-H 颗粒的沉淀机理

Fig. 3 Precipitation mechanism of C-S-H particles

2.2 内、外部 C-S-H 凝胶的差异

2.2.1 物理性质的不同

随着反应的进行, 水泥颗粒表面形成 C-S-H 凝胶, 而内、外部凝胶有显著差别, 内部 C-S-H 凝胶比外部 C-S-H 凝胶更密实并且有较大的密度, 内、外部 C-S-H 凝胶的有效扩散系数之比与内、外部水化产物的密度成反比, 即

$$D_e^{ext}/D_e^{int} = \rho_{CSH}^{int}/\rho_{CSH}^{ext}, \quad (9)$$

式中: D_e^{int} 、 D_e^{ext} 分别为内、外部 C-S-H 凝胶的有效扩散系数; ρ_{CSH}^{int} 、 ρ_{CSH}^{ext} 分别为内、外部 C-S-H 凝胶的密

度, kg/m^3 。

研究^[11]表明, 内、外部 C-S-H 凝胶的密度分别为 $1\ 750$ 、 $1\ 440\ \text{kg}/\text{m}^3$, 所以有效扩散系数 $D_e^{\text{ext}}=1.22D_e^{\text{int}}$ 。

2.2.2 自由水与水化产物的界面区域

图 4 所示为单位水泥浆体中水化产物和水泥颗粒的体积变化。随着水化产物的增加, 毛细孔的体积减小。假定模型是边长为 L (单位为 μm) 的立方体水泥净浆模型, 其中 S_w, S_0 分别为表面区域不受限制时与水接触的水泥颗粒的有效表面积和总表面积, μm^2 ; 并且 $S_0=4\pi r^2$, 其中 r 为水化水泥颗粒的半径, μm 。在水化初期, 水分较充足, 水化速率较大, 水化产物的体积随着水化进程逐渐增大, 因为会阻止水渗透进入未水化水泥颗粒表面, 随着水化的进行, 水泥颗粒逐渐增大, 当水化产物包含水泥颗粒后, 不能与其他颗粒接触, 自由水与水泥颗粒的相界面面积为

$$S_w=4\pi r^2, r < \frac{L}{2} \quad (10)$$

当水化产物未完全包裹水泥颗粒, 仍与其他颗粒接触时, 相界面面积为

$$S_w=4\pi r^2-12\pi\left[\pi r^2-\left[\frac{L}{2}\sqrt{r^2-\left(\frac{L}{2}\right)^2}+r^2\arcsin\frac{L}{2r}\right]\right],$$

$$\frac{L}{2} < r < \frac{\sqrt{2}L}{2} \quad (11)$$

随着反应的进行, 水泥颗粒继续增大, 相界面面积为

$$S_w=8\int_0^{L/2} 2\sqrt{r^2-x^2}\left[\frac{\pi}{4}-\arccos\left(\frac{L}{2\sqrt{r^2-x^2}}\right)\right]dr,$$

$$\frac{\sqrt{2}L}{2} < r < \frac{\sqrt{3}L}{2} \quad (12)$$

式中 x (单位为 μm) 如图 5 所示。

综合上述 2 个因素, 将式(1)修正为下式, 建立修正的微观水化模型:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3(S_w/S_0)m_w}{(v+m)r_0\rho_c} \cdot \left\{ \frac{1}{k_d} + \frac{r_0}{D_e^{\text{ext}}}\left[1-(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}\right] + \frac{r_0}{D_e^{\text{int}}}\left[(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}-1\right] + \frac{1}{k_r}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}} \right\}^{-1},$$

(13)

其中: $D_e^{\text{int}}=D_{e0}^{\text{int}}\ln(1/\alpha)$; $D_e^{\text{ext}}=1.22D_e^{\text{int}}$ 。

3 结果与分析

为了验证本文中的微观水化模型, 采用文献^[12]中的数据计算, 水泥各相矿物组分的质量分数及各项参数如表 1、2 所示。根据最小理论水灰比原则^[2], 计算得到 A、B 组水泥与水反应的最小理论水灰比分别为 $v_A=0.207$, $v_B=0.221$; $m=0.15\ \text{g}$; $\rho_c=3.16\ \text{g}/\text{cm}^3$; 水泥颗粒半径 $r=6.18\ \mu\text{m}$; 模型边长 $L=10\ \mu\text{m}$ 。

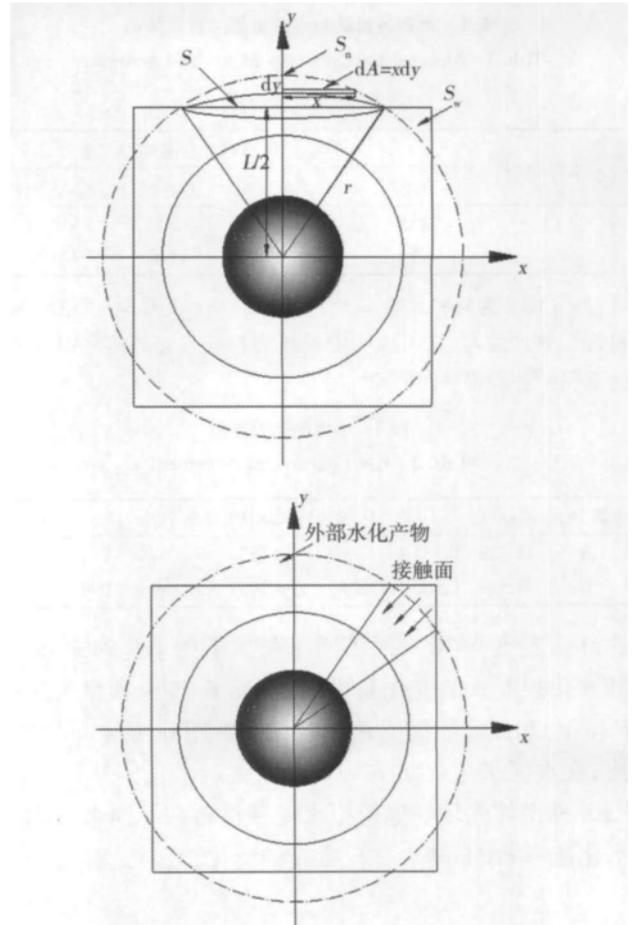


图 4 单位水泥浆体中水化产物和水泥颗粒的体积变化
Fig. 4 Hydration products in cement pastes every unit and volume variation of cement particles

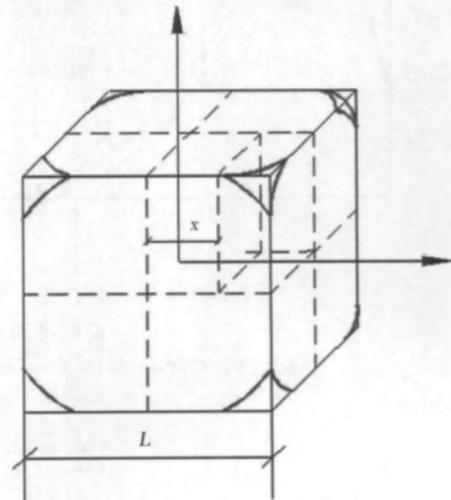


图 5 单位水泥浆体模型 x, L 标注示意图
Fig. 5 Label diagram of x and L in unit cement paste model

3.1 常温 ($20\ ^\circ\text{C}$) 下不同水灰比下的水化速率曲线分析
取环境温度 T 为 $20\ ^\circ\text{C}$, 将表 2 中的 B_{20}, C_{20}, k_{r20} 代入式(4)—(6), 可得影响系数 B, C 和水泥表面反应率系数; 将 B, C 代入式(2)可得占主导地位的反应控制系数 k_d ; 分别取水灰比为 $0.3, 0.4, 0.5$, 代入式(8)可得 C-S-H 凝胶体外部的毛细水的浓度; 由式(10)—(12)可得自由水与水泥颗粒接触的相界面面积 S_w 。根据式(13),

表 1 水泥各相矿物组分含量与材料常数

Tab. 1 Mineral component contents and material constants of cement

水泥组别	水泥组分的质量分数/%			
	C ₃ S ¹⁾	C ₂ S ²⁾	C ₃ A ³⁾	C ₄ AF ⁴⁾
A	70.15	7.77	3.81	5.95
B	53.10	25.90	6.90	9.70

注: 1)C₃S 为熟料矿物硅酸三钙的缩写; 2)C₂S 为熟料矿物硅酸二钙的缩写; 3)C₃A 为熟料矿物铝酸三钙的缩写; 4)C₄AF 为熟料矿物铁铝酸四钙的缩写。

表 2 水泥的各项参数

Tab. 2 Each parameter of cement

水泥组别	B ₂₀ ×10 ⁴	C ₂₀	D ₂₀ ×10 ⁵	k ₂₀ ×10 ³	β ₁ /K	β ₂ /K	β ₃ /K	(E/R)/K
A	1.589	0.381 6	1.67	6.195	9	804	5 942	6 000
B	1.589	0.305 9	1.67	6.195	9	804	5 942	6 000

作环境温度为 20 °C 时不同水灰比下的水化速率 $d\alpha/dt$ 随水化程度 α 的变化曲线,并与 K. B. Park 模型^[8](简称 P 模型)和试验数据^[12]相比较,结果如图 6 所示。可以看出,在水泥水化初期($\alpha \leq 0.3$),该微观水化模型与 K. B. Park 模型都能较好地模拟水泥基材料在不同水灰比下水化速率 $d\alpha/dt$ 随水化程度 α 的变化,且与试验结果较

一致,这是由于在水化初期,水化产物较少,单个水泥颗粒的水化产物还未与其相邻的水泥颗粒的水化产物交织在一起;而在水化中期和后期($\alpha > 0.3$),微观水化模型与试验结果的吻合程度比 K. B. Park 模型的更好,这是由于过了水化初期,水化产物越来越多,相邻水泥颗粒的水化产物交织在一起,影响水化进程,而 K. B. Park 模型没有考虑这一点,因而在水化中后期的误差比微观水化模型稍大。

3.2 不同温度下的水化速率曲线分析

取水灰比为 0.35,为了便于与文献^[12]比较,分别取温度为 5、20、40 °C,同理由 A、B 组水泥的水化速率曲线,如图 7 所示。可以看出,在水泥的整个水化过程中,该微观水化模型能够较好地模拟水泥基材料在不同温度下的水化速率 $d\alpha/dt$ 。

4 结论

- 1) 在水泥的整个水化过程中,该微观水化模型都能够更真实地反映水泥水化过程中水化速率与水化程度的关系。
- 2) 内、外部水化产物的具体特征并不相同,而且自由水与水化产物接触相界面面积也会随着水化的进

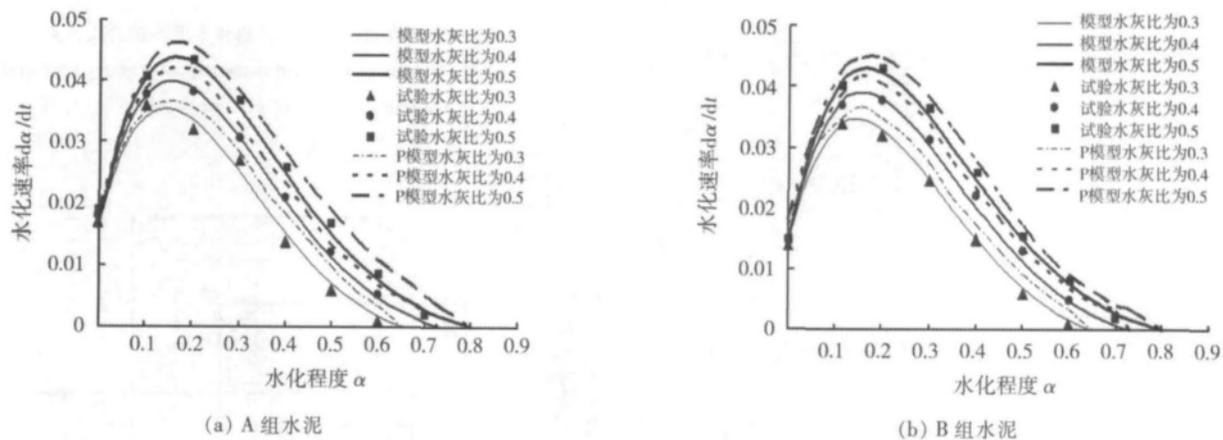


图 6 A、B 组水泥在不同水灰比下的水化速率曲线

Fig. 6 Hydration rate curves of cement in A and B groups under different water cement ratios

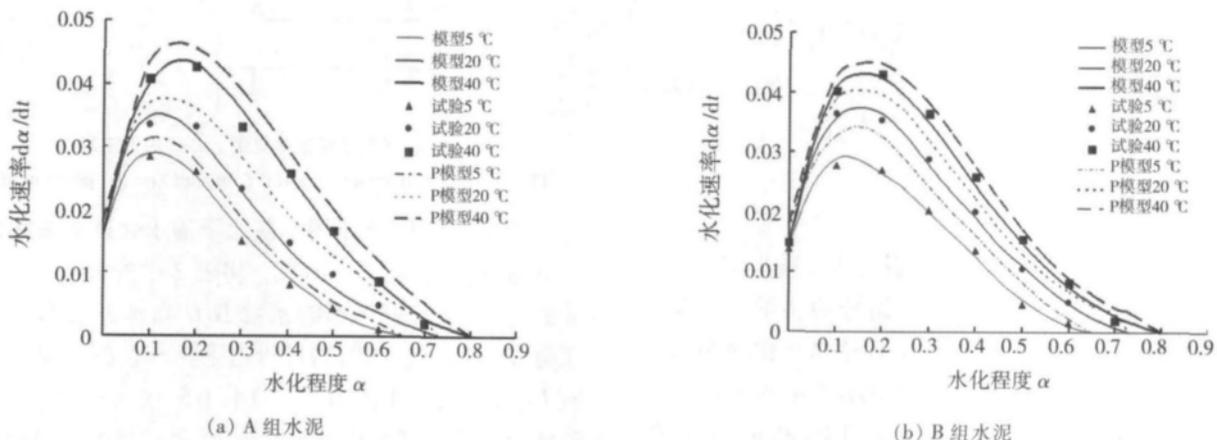


图 7 A、B 组水泥在不同温度下的水化速率曲线

Fig. 7 Hydration rate curves of cement in A and B groups under different temperatures

行而改变,需要考虑这 2 个因素对水化程度和水化速率的影响。

参考文献 (References):

- [1] TOMOSAWA F. Development of a kinetic model for hydration of cement[C] // GLASSER F S, JUSTNES H. Proceedings of the 10th international congress on chemistry of cement. Vol.2. Sweden: Amarkai AB and Congrex, 1997: 51–58.
- [2] D'ALOIA L, CHANVILLARD G. Determining the “apparent” activation energy of concrete. *Ea* numerical simulations of the heat of hydration of cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32 (8): 1277–1289.
- [3] BENTZ D P. Influence of water-to-cement ratio on hydration kinetics: simple models based on spatial considerations[J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(2): 238–244.
- [4] MOUNANGA P, KHELIDJA, LOUKILI A, et al. Predicting $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34 (2): 255–265
- [5] 吴浪, 宋固全, 雷斌. 基于细观力学模型水泥浆体弹性力学性质的预测[J]. *华中科技大学学报: 自然科学版*, 2011, 39(3): 39–42.
- [6] YE G, LURA P, van BREUGEL K, et al. Study on the development of the microstructure in cement-based materials by means of numerical simulation and ultrasonic pulse velocity measurement[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2004, 26(5): 491–497.
- [7] 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(6): 53–55.
- [8] PARK K B. Prediction of cracking in high strength concrete using a hydration model[D]. Tokyo: The University of Tokyo, 2001.
- [9] PARK K B, JEE N Y, YOON I S, et al. Prediction of temperature distribution in high strength concrete using hydration model [J]. *ACI Materials Journal*, 2008, 105(2): 180–186.
- [10] TOMOSAWA F, NOGUCHI T, HYEON C. Simulation model for temperature rise and evolution of thermal stress in concrete based on kinetic hydration model of cement[C] // CHANDRA S. Proceedings of the 10th international congress chemistry of cement. Vol.4. Sweden: Amarkai AB and Congrex, 1997: 72–75.
- [11] JENNINGS H M. Refinements to colloid model of C–S–H in cement: CM–II[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38 (3): 275–289.
- [12] CHEN W, BROUWERS H J H. Mitigating the effects of system resolution on computer simulation of Portland cement hydration[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2008, 30(9): 779–787.

(上接第 15 页)

- [11] American Society for Testing Material (ASTM). Standard test method for bulk solids characterization by Carr indices[S]. ASTM international Designation: D 6393–08, 2008
- [12] 中国国家标准局. GB 1479—1984, 粉末松装密度的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1984.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 21354—2008/ISO 3953:1993, 粉末产品: 振实密度测定通用方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [14] 崔灵, 笹边修司, 清水健司, 等. 粉体流动性及喷流性测量方法及

其应用[J]. *中国粉体技术*, 2012, 18 (1): 76–81.

- [15] 笹边修司, 竹林賢治. 複合ナノ粒子とそのサイズ効果によるポリマーの高機能化[J]. *産業機械*, 2010, 6: 56–58.
- [16] 江桂林, 汪超, 蓝晶, 等. 玉米淀粉的粉体综合特性研究[J]. *食品研究与开发*, 2009, 30(9): 19–22.
- [17] CARR R L, DIV B. Evaluating flow properties of solids[J]. *Chemical Engineering*, 1965, 18(1): 163–168.
- [18] 笹边修司, 清水健司. 粉体特性測定の世界的スタンダード～ホソカワ/ミクロンバウタテスタ最新型の紹介[J]. *産業機械*, 2011, 10: 53–55.

(上接第 18 页)

- [5] YAMADA N, HITOSUGI T, KASAI J, et al. Direct growth of transparent conducting Nb-doped anatase TiO_2 polycrystalline films on glass[J]. *J Appl Phys*, 2009, 105(12): 123702–1–123702–6.
- [6] CHEN Deming, XU Gang, MIAO Lei, et al. W-doped anatase TiO_2 transparent conductive oxide films: theory and experiment[J]. *J Appl Phys*, 2010, 107(6): 063707–1–063707–4.
- [7] CHEN S W, LEE J M, LU K T, et al. Band-gap narrowing of TiO_2 doped with Ce probed with X-ray absorption spectroscopy[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(1): 012104–1–012104–13.
- [8] LI Min, ZHANG Junying, ZHANG Yue. First-principles calculation of compensated (2N, W) codoping impacts on band gap engineering in anatase TiO_2 [J]. *Chem Phys Lett*, 2012, 527: 63–66.
- [9] 冯庆. Si 掺杂金红石 TiO_2 光学特性的第一性原理研究[J]. *重庆师范大学学报: 自然科学版*, 2009, 26(4): 106–109.
- [10] LIU X D, JIANG E Y, LI Z Q, et al. Electronic structure and optical properties of Nb-doped anatase TiO_2 [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92 (25): 252104–1–252104–3.
- [11] BEHNAJADY M A, ALIZADE B, MODIRSHANLA N. Synthesis of Mg-doped TiO_2 nanoparticles under different conditions and its photocatalytic activity [J]. *Photochem Photobiol*, 2011, 87 (6): 1308–1314.
- [12] ZHANG Changneng, CHEN Shuanghong, MO Li'e, et al. Charge recombination and band-edge shift in the dye-sensitized Mg^{2+} -doped TiO_2 solar cells[J]. *J Phys Chem: C*, 2011, 115(33): 16418–16424.
- [13] AVASARALA B K, TIRUKKOVALLURI S R, BOJIA S. Photocatalytic degradation of monocrotophos pesticide: an endocrine disruptor by magnesium doped titania[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 186 (2/3): 1234–1240.
- [14] 祝君, 韩琳丽, 董玉涛, 等. 镁离子掺杂 TiO_2 纳米管的水热合成、表征及光催化性能研究[J]. *河南城建学院学报*, 2011, 20(2): 32–35.
- [15] 郝树凯, 吴国浩, 王芳, 等. Si 掺杂锐钛矿相 TiO_2 的电子能带结构[J]. *中国粉体技术*, 2012, 18(6): 36–38.