

水泥石导热系数的计算模型

杜渊博, 葛 勇

(哈尔滨工业大学交通科学与工程学院, 哈尔滨 150090)

摘 要: 测试了不同水灰比、不同养护龄期水泥石的导热系数, 并对比了并联模型、串联模型、Maxwell 模型、Mori-Tanaka 模型、有效介质理论模型和 Self-consistent 模型对水泥石导热系数的预测效果。利用分子动力学方法计算了水泥石中各相的导热系数。结果表明: 水泥石的导热系数随着养护龄期和水灰比的增大而减小。SC 模型适用于不同水灰比和养护龄期水泥石导热系数的计算, 其计算结果与试验值的相对误差在 0.3%~4.7%之间。Maxwell 模型和 MT 模型可以用于对水灰比较大且养护龄期较长的水泥石的导热系数进行计算。

关键词: 水泥石; 导热系数; 水灰比; 养护龄期; 分子动力学

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0466-07

网络出版时间: 2022-01-19



Modeling of Effective Thermal Conductivity of Cement Paste

DU Yuanbo, GE Yong

(School of Transportation Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The thermal conductivity of cement paste with different water-cement ratios and curing ages were measured. Moreover, the thermal conductivity of cement paste was predicted by parallel model, series model, Maxwell model, MT model, EMT model and SC model, respectively. In addition, the thermal conductivity of each phase in cement paste was calculated by a molecular dynamics method. The results show that the thermal conductivity of cement paste decreases with the increase of curing age and water-cement ratio. SC model can be used to predict the thermal conductivity of cement paste at different water-cement ratios or curing ages, and the relative error between the predicted and the experimental values is 0.3%–4.7%. The Maxwell model and MT model can be used to calculate the thermal conductivity of cement paste at a large water-cement ratio and a long curing age.

Keywords: cement paste; thermal conductivity; water-cement ratio; curing age; molecular dynamics method

水泥基材料的导热性能对其应用有着重要的影响。低导热系数的水泥基材料有利于降低建筑物的传热和能耗量, 可以达到节能和室内热舒适的目的, 因此可以用于商城、办公楼和住宅的工程中^[1-2]。高导热系数的水泥基材料用于地源热泵系统中可以有效提高地埋管的换热能力^[3-5]。水泥石是水泥基材料中的重要组成之一。因此, 水泥石的导热系数也成为了国内外的研究热点。

不少学者研究了不同水灰比水泥石的导热系

数, 普遍指出水灰比较高的水泥石表现出较低的导热系数^[6-8]。这主要是由于水灰比的提高可以导致水泥石中固相成分[导热系数约为 1.0 W/(m·K)]的减小及气相或液相成分[导热系数分别为 0.026 W/(m·K)和 0.608 W/(m·K)]的增多。Kim 等^[9]认为水泥石导热系数与水灰比之间呈负向线性关系。Baghban 等^[10]采用瞬态平面热源法研究了水泥石在不同湿度下的导热系数, 结果表明水泥浆体在饱和状态的导热系数比其在干燥状态的导热系数大 47%~160%。辅助

收稿日期: 2021-05-29。 修订日期: 2021-07-14。

基金项目: 国家国际科技合作专项项目(ISTCP 2014DFR81000)。

第一作者: 杜渊博(1987—), 男, 博士研究生。

通信作者: 葛勇(1962—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-05-29. Revised date: 2021-07-14.

First author: DU Yuanbo (1987—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 915439482@qq.com

Correspondent author: GE Yong (1962—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: geyong@hit.edu.cn

胶凝材料除了对水泥基材料的力学和耐久性产生影响外, 也影响其导热系数。Tang 等^[11]的研究表明粉煤灰和矿渣的活性比较低, 因此粉煤灰和矿渣的掺加可以降低早期(3 d)水泥石的导热系数, 而硅灰的掺加可以提高早期水泥石的导热系数。海然等^[12]指出碳纤维的存在容易导致水泥石在搅拌过程中引入大量的气泡, 因此水泥石的导热系数随着碳纤维掺量的提高而减小。此外, Jittabut 等^[13]、Song 等^[14]、Benazzouk 等^[15]和 Jiang 等^[16]的研究显示掺加纳米二氧化硅、石墨、橡胶颗粒和膨胀膨润土也可以降低水泥石的导热系数。

除了对水泥石的导热性能进行试验研究外, 部分学者还建立了水泥石导热系数的数学模型。Tang 等^[11]将水泥石看成是由空气(或水)和不含任何孔隙的水泥石构成的两相复合材料, 并基于分形模型理论, 建立了水泥石导热系数的计算模型。Mounanga 等^[17]将水泥石看成是由水、水化产物、空气、水化凝胶孔和不含孔隙的水泥石构成的五相复合材料, 并利用 Hashin 和 Shtrikman 模型计算了水泥石的导热系数。Benazzouk 等^[15]将含橡胶废颗粒的水泥石看成是由橡胶颗粒、空气和不含孔隙的水泥石构成的三相复合材料, 并利用自相干均化模型计算了水泥石的导热系数。此外, Kim 等^[9]研究了不同湿度和不同龄期的水泥石导热系数, 并通过回归拟合的方法建立了水泥石导热系数预测的线性方程。然而在水泥水化过程中, 水泥熟料中的各相水化速度不同, 因此水泥熟料和水化产物的组成都会随着水化反应的进行而发生变化, 其导热系数也会产生一定的改变。然而现有模型大多认为这些相的导热系数为定值, 与实际情况存在一定的差异。

鉴于此, 借助分子动力学模拟方法研究了水泥石中各相的导热系数, 并利用并联模型、串联模型、Maxwell 模型、MT 模型、EMT 模型和 SC 模型对水泥石的导热性能进行了计算。通过这 6 种模型的计算值与实测值对比分析了这些模型的预测效果。研究结果可为水泥石导热系数的计算提供一定的理论依据。

1 实验

1.1 制备

采用的水泥采为曲阜中联水泥有限公司生产的基准水泥, 其化学组成(质量分数)为: Al_2O_3 4.49%, SiO_2 21.88%, Fe_2O_3 3.45%, CaO 64.65%, MgO 2.36%, Na_2O 0.51%, SO_3 2.44%。其物相组成为: 56.54% C_3S , 20.87% C_2S , 6.22% C_3A , 10.31% C_4AF ,

6.06% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。水泥的粒度分布见图 1。拌和用水为自来水。设计 3 组水泥石试样, 其水灰比分别为 0.3、0.4 和 0.5。依据 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》将水泥和水搅拌后的浆体注入 150 mm×150 mm×50 mm 模具内。成型后的试样在室温下养护 1d 后拆模, 再将试样置于标准养护室[(20±1) °C, 相对湿度≥98%]内养护至测试龄期(1、2、3、5、7、9、14 d 和 28 d)。

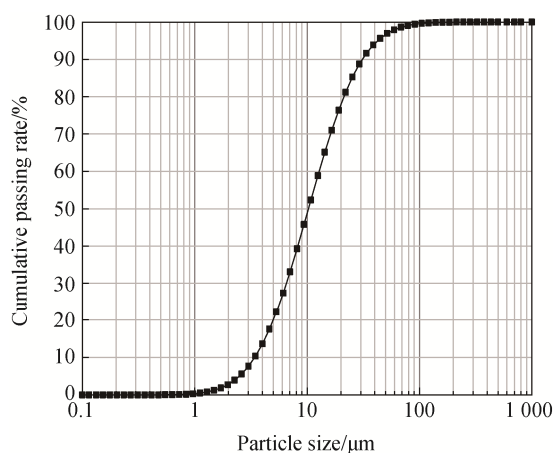


图 1 水泥的粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of cement

1.2 测试方法

采用 DRH-III 导热系数测试仪(湖南湘潭仪器仪表有限公司)对水泥石的热导率进行了测试。在进行试验之前, 首先对试样的表面进行抛光, 以便减小由于试样表面不平整造成的测量误差, 然后将试样放置在导热测试仪的冷板(15 °C)与热板(35 °C)之间测量其导热系数。每组以 3 个试样的导热系数算术平均值作为其测定值。导热系数的计算公式如下:

$$K = \frac{W \cdot d}{A \cdot (t_1 - t_2)} \quad (1)$$

式中: K 为试样的导热系数($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$); W 为热量计的功率(W); d 为试样的厚度(mm); A 为试样的面积(mm^2); t_1 为热板的温度($^{\circ}\text{C}$); t_2 为冷板的温度($^{\circ}\text{C}$)。

2 结果与讨论

图 2 为不同水灰比的水泥石在不同龄期的导热系数。由图 2 可见, 随着养护龄期的延长, 水泥石的导热系数降低。养护龄期对导热系数有两方面的影响。一方面, 随着养护龄期的延长, 水泥石的孔隙率减小, 而空气和水的导热系数[分别为 $0.026 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $0.608 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]远远小于固体的导热系数[约为 $1.0 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$], 因而水泥石的导热系数提高。另一方面, 熟料相的导热系数大于水化产物和孔隙的导热

系数。随着养护时间的延长,水泥石中熟料的体积分数减小,因而水泥石的导热系数降低。这两方面的作用是相反的,但是由试验结果可知,后者的作用占主导地位。需要注意的是水泥石的导热系数在前 7 d 降低较快,随后降低速度放慢。这主要归因

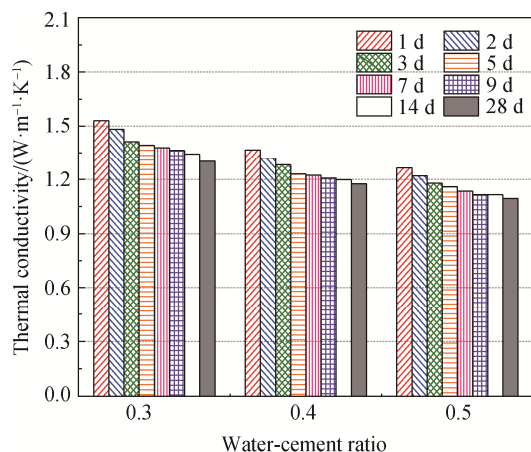


图2 不同水灰比水泥石的导热系数

Fig. 2 Thermal conductivity of cement pastes with different water-cement ratios

于水泥在前 7 d 的水化速度较快。此外,由图 2 可以看出,对于给定的养护龄期,水泥石的导热系数随着水灰比的增大而减小。这主要是由于高水灰比水泥石的孔隙率较大,因此其导热系数较小。这一规律与 Abdelalim 等^[6]、刘嘉涵等^[7]和曹国举等^[8]的研究结果一致。

3 导热系数的计算模型与应用

3.1 导热系数的计算模型

硬化水泥石是一种复合材料,由孔隙、水化产物(CSH、CH、AFt 和 AFm 等)和水泥熟料(C₃S、C₂S、C₃A 和 C₄AF)组成。利用多相材料的等效导热系数理论模型和相关参数便可计算水泥石的导热系数。表 1 介绍了 6 种导热模型的计算公式和相关描述。其中并联模型和串联模型是由 Wiener 于 1912 年提出,适用于计算层状结构复合材料平行于或垂直于其分布方向的导热系数^[18]。Maxwell 在 1873 年通过求解电场能量的 Laplace 方程得到了计算基体/粉体复合材料的电导率公式,由于导电

表 1 模型的表达式及相关描述^[18-22]

Table1 Expression and related description of each model^[18-22]

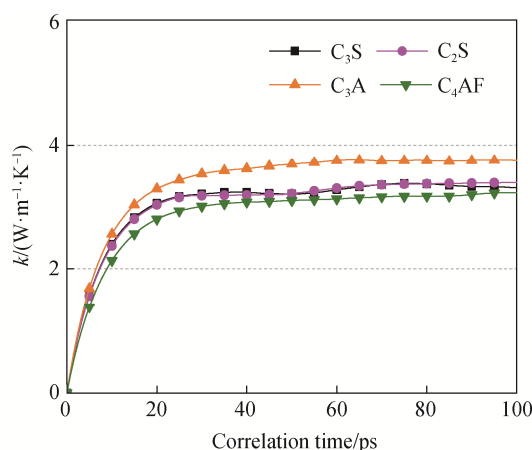
Model	Model description	Expressions	Structure schematic
Parallel model	The components of the composite are aligned in layers parallel to the direction of heat flow	$K = \sum_{i=1}^N v_i k_i$	
Series model	The components of the composite are aligned in layers perpendicular to the direction of heat flow	$K = \left(\sum_{i=1}^N \frac{v_i}{k_i} \right)^{-1}$	
Maxwell model	The spheres have no interaction with each other and are uniformly dispersed in the matrix	$\frac{K - k_m}{K + 2k_m} = \sum_{i=1}^N v_i \left[\frac{k_i - k_m}{k_i + 2k_m} \right]$	
EMT model	All phases are randomly dispersed with each other	$\sum_{i=1}^N v_i \frac{K - k_i}{2k_i + K} = 0$	
MT model	Each inclusion behaves like an isolated inclusion in an infinite homogeneous matrix domain subjected to a constant far-field heat flux	$K = \frac{v_m k_m + \sum_{i=1}^N v_i k_i \frac{3k_m}{2k_m + k_i}}{v_m + \sum_{i=1}^N v_i \frac{3k_m}{2k_m + k_i}}$	
SC model	Each inclusion behaves like an isolated inclusion in an infinite homogeneous matrix domain subjected to a constant far-field heat flux, and the thermal conductivity of the matrix is the same as that of the composite	$K = \frac{\sum_{i=1}^N v_i k_i \frac{3K}{2K + k_i}}{\sum_{i=1}^N v_i \frac{3K}{2K + k_i}}$	

和导热的相似性, 将电导率换成热导率得到计算复合材料的 Maxwell 导热系数模型^[19]。EMT(Effective media theories, 有效介质理论)模型由 Landauer 于 1952 年提出, 该模型可以很好地预测非均质多孔材料的有效导热系数^[20]。Mori-Tanaka(MT)模型和 Self-consistent(SC, 自洽)模型分别由 Mori 和 Tanaka 和 Hill 提出, 都是基于 Eshelby 等效夹杂理论^[21-22]。

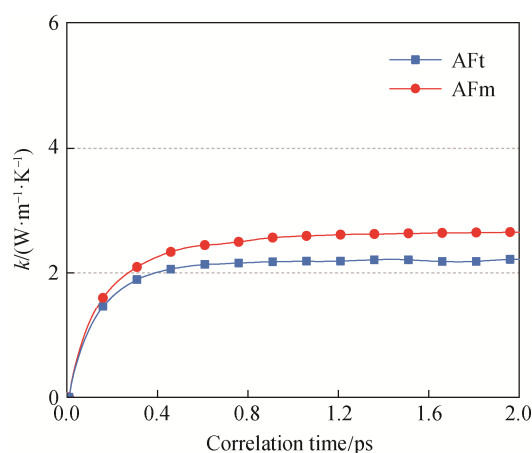
在表 1 各模型的表达式中: K 为复合材料的导热系数($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$); N 为分散相的个数; v_i 和 k_i 为第 i 相的体积分数和导热系数; k_m 为基体的导热系数($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。由表 1 可知, 对于并联模型、串联模型、Maxwell 模型和 MT 模型, 在已知各参数的基础上, 可直接算出复合材料的导热系数。对于 EMT 模型和 SC 模型, 则需要通过求解隐式方程才能算出复合材料的导热系数。

3.2 水泥石中各相的导热系数

为了使用上述章节介绍的模型来计算水泥石的导热系数, 首先需要确定水泥石中各相的导热系数。Qomi 等^[23]利用分子动力学模拟方法计算了 C_3S 、 C_2S 、 CSH 和 CH 的导热系数分别为: 3.35 、 3.45 、 $0.98 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $1.32 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。然而水泥石中的其它物相(如 C_3A 和 C_4AF)的导热系数目前仍然不清楚。由于目前还无法采用试验的方法来精确测量水泥石中各成分的导热系数^[24]。因此, 采用分子动力学模拟方法来计算水泥石中各物相的导热系数。首先, 根据熟料和水化产物的晶体结构^[25-30], 在 Materials Studio 软件中建立其相应的单晶胞, 然后在 X 、 Y 和 Z 3 个方向扩展成 $2\times 2\times 2$ 超晶胞结构。选用 CVFF 力场和 ClayFF 力场来描述分子间的相互作用力。采用周期边界条件。再将各个体系在 NPT 系综下进行 50 ps 的弛豫(时间步长为 0.001 ps), 温度为 298 K 。当达到热力学平衡后改为 NVE 系综下进行模拟, 收集其热流矢量数据并计算其导热系数。每个体系以 15 次重复模拟的平均值作为最后的结果, 结果如图 3 所示。由图 3a 可以看出, C_3S 和 C_2S 的模拟导热系数分别为 $(3.35\pm 0.3) \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $(3.45\pm 0.2) \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 这与 Qomi 等^[23]的计算结果一致, 表明本研究所采用的模型及相应的参数是合理的。 C_3A 的导热系数为 $(3.74\pm 0.3) \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而 C_4AF 的导热系数为 $(3.17\pm 0.2) \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。由图 3b 可以看出, AFt 和 AFm 的模拟热导率分别为 $(2.19\pm 0.2) \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $(2.56\pm 0.2) \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 这些值均小于熟料相的导热系数。



(a) Running thermal conductivities for clinker phases



(b) Running thermal conductivities for AFt and AFm

图 3 熟料相和水化产物的导热系数随时间的变化曲线

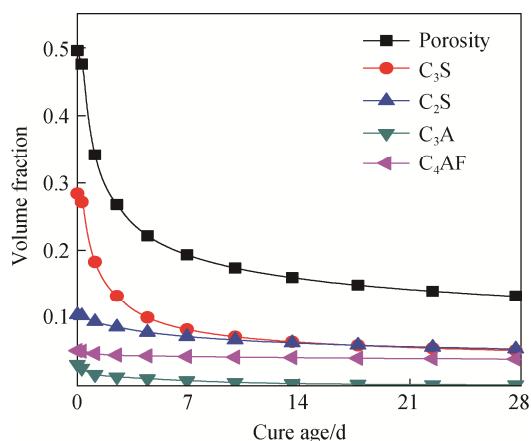
Fig. 3 Running thermal conductivities as a function of correlation time for clinker phases and hydration products

3.3 水泥水化过程的模拟

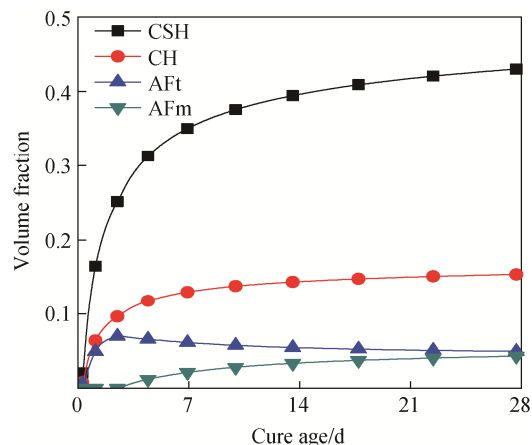
为了使用上述模型来计算水泥石的导热系数, 还需要知道水泥石中各相的体积分数。本文利用 VCCTL 模型对水泥的水化过程进行模拟并获得水泥石中各相的体积分数。VCCTL 模型是基于 NIST 开发的 CEMHYD3D 发展而来。VCCTL 模型基于真实水泥颗粒的粒径分布以及矿物相的空间分布来构造水泥石结构, 依据严格的化学反应动力学原理来控制水泥水化, 可以很好的模拟水泥水化过程^[31-32]。依据原材料数据和相关参数在 VCCTL 中建立水泥的水化模型。时间-周期转化因子 β 选择 $2.4\times 10^{-4} \text{ h/cycle}^2$ 。水泥石中各相体积分数(水灰比 $r=0.3$ 、 0.4 和 0.5)的模拟结果如图 4 所示。由图 4 可发现, 水泥石中气孔和熟料相的体积分数随龄期的增大而减小, 水化产物的体积分数则随龄期的增大而增大。同时, 这些趋势在前 7 d 更显著, 这主要是由于早期的水化速率较高。

需要注意的是,除了图中提到的各相外,水泥石中还存在有其它物相,例如,水石榴石,氢氧化铁和水化

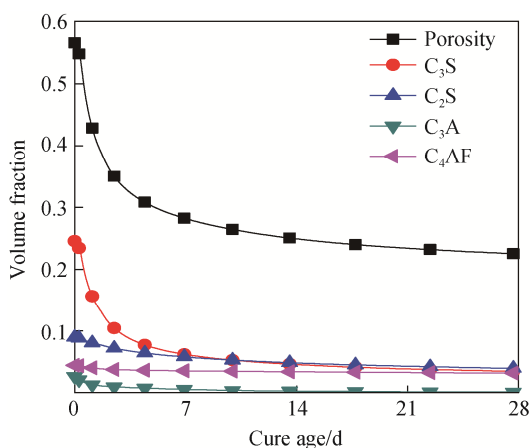
铝(铁)酸钙等^[33–34]。然而这些相在本研究中被忽略了,这主要是由于它们在水泥石中的体积分数较小。



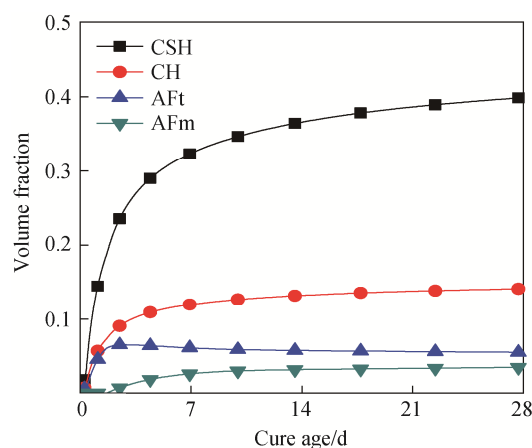
(a) Water-cement ratio=0.3



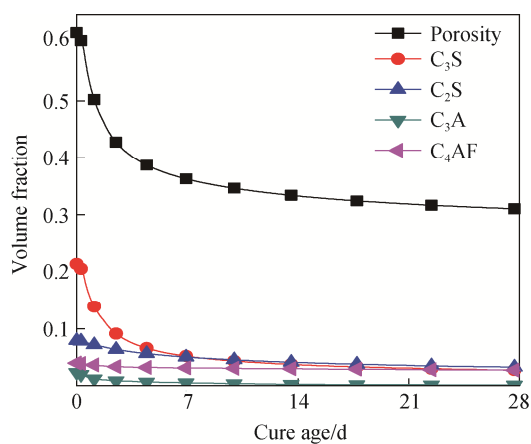
(b) Water-cement ratio=0.3



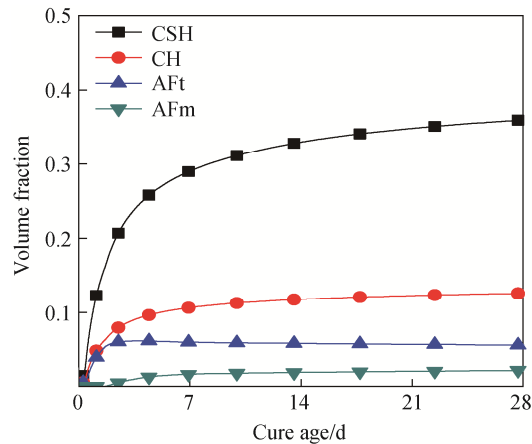
(c) Water-cement ratio=0.4



(d) Water-cement ratio=0.4



(e) Water-cement ratio=0.5



(f) Water-cement ratio=0.5

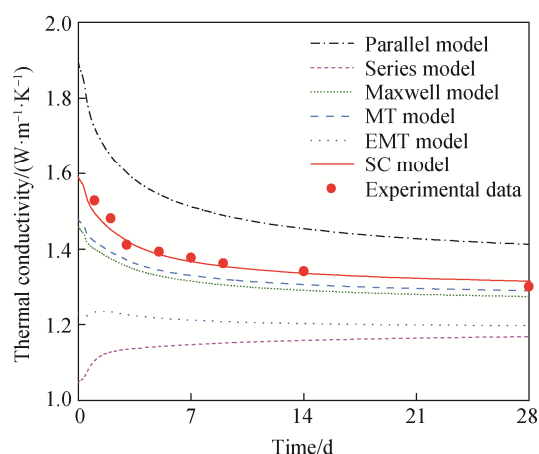
图4 水泥净浆水化过程中各相体积分数的变化曲线

Fig. 4 Simulated development of volume fraction of each phase in the cement paste during the hydration period

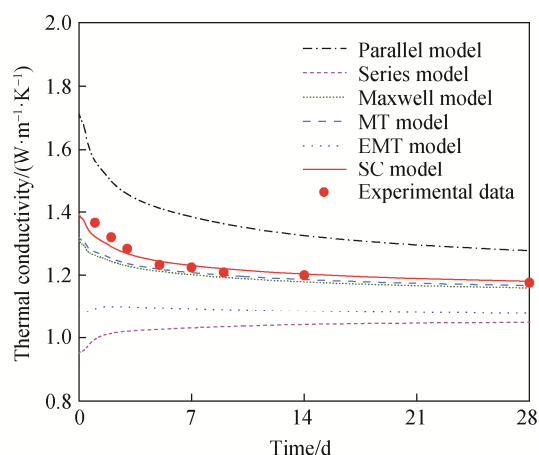
3.4 模型预测结果与试验结果的对比

利用第3.1节所述模型和3.2节及3.3节中水泥石

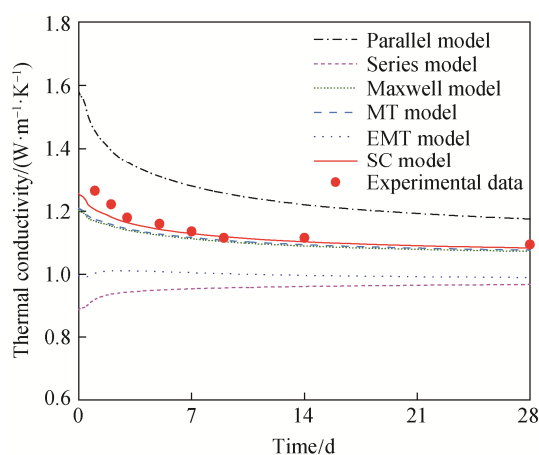
各相的相关参数,可以计算得到不同水灰比水泥石的导热系数,其计算结果与试验结果的对比如图5所示。



(a) Water-cement ratio=0.3



(b) Water-cement ratio=0.4



(c) Water-cement ratio=0.5

图 5 水泥石的导热系数: 计算值与试验测量值的对比
Fig. 5 Thermal conductivity of cement pastes: estimations compared to experimental data

由图 5 可知, 并联模型和串联模型分别作为预测水泥石导热系数的上限和下限。并联模型、串联模型和 EMT 模型的计算结果与试验测量值差异较大, 其相对误差在 7.6%~27.8%之间, 说明并联模型、串联模型和 EMT 模型不能很好的预测水泥石的导

热系数。SC 模型的计算值与试验测量值吻合良好, 其计算值与试验值的相对误差在 0.3%~4.7%之间, 表明采用 SC 模型进行水泥石导热系数的理论计算是比较合理的。从图 5 还可以发现, Maxwell 模型的计算值与 MT 模型的计算值较为接近, 且它们的计算结果与试验测量值的变化趋势基本一致。对于水灰比为 0.3 的水泥石, Maxwell 模型和 MT 模型的计算值与试验测量值差别较大。对于水灰比为 0.4 和 0.5 的水泥石, Maxwell 模型和 MT 模型的计算值与试验测量值在前 7 d 差别较大, 但是在 7 d 后差别较小。例如, 当水泥石的水灰比为 0.5 且养护龄期为 28 d 时, Maxwell 模型和 MT 模型的计算值与试验值的相对误差分别为 2.0%和 1.6%。需要注意的是, SC 模型虽然可以提供可靠的导热系数预测值, 但是在计算过程中需要对隐式方程进行求解, 工作量较大。Maxwell 模型和 MT 模型可以直接通过显式方程算出结果, 因此在对较大水灰比且较长养护龄期的水泥石的导热系数进行预测时可以选择 Maxwell 模型和 MT 模型, 这不仅可以获得可靠的预测值, 还可以减少一定的工作量。

4 结论

1) 随着养护龄期的不断延长, 水泥石的导热系数逐渐降低, 且导热系数的降低在养护前 7 d 最为明显。在养护龄期相同的条件下, 水灰比越低, 水泥石的导热系数越大。

2) C_3S 和 C_2S 的计算导热系数分别为 3.35 和 3.45 $W/(m \cdot K)$, 这与以往的研究结果一致。 C_3A 、 C_4AF 、 AFt 和 AFm 的导热系数分别为 3.74、3.17、2.19 和 2.56 $W/(m \cdot K)$ 。熟料相(C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF)的导热系数大于水化产物相(CSH 、 CH 、 AFt 和 AFm)的导热系数, 这使得水泥石的导热系数随着水化程度的增加而减小。

3) 并联模型、串联模型和 EMT 模型的计算结果与试验测量值的偏差较大, 相对误差在 7.6%~27.8%之间。SC 模型的计算值与试验测量值具有较好的一致性, 相对误差在 0.3%~4.7%之间, 因此采用 SC 模型可以较准确地预测水泥石的导热系数。Maxwell 模型和 MT 模型可以替代 SC 模型用于预测大灰比且养护龄期较长的水泥石的导热系数。

参考文献:

- [1] ZGUEB R, BRICHNI A, YACOUBI N. Improvement of the thermal properties of Sorel cements by polyvinyl acetate: Consequences on physical and mechanical properties[J]. Energy Build, 2018, 169: 1-8.

- [2] 陈春, 钱春香, 陈惠苏, 等. 水泥基保温材料导热系数的模型研究[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(3): 348–351.
CHEN Chun, QIAN Chunxiang, CHEN Huisu, et al. J Build Mater(in Chinese), 2009, 12(3): 348–351.
- [3] 杨雨, 徐拴海, 张浩, 等. 填料对地热井固井材料导热性能的影响[J]. 煤田地质与勘探, 2020, 48(5): 182–189.
YANG Yu, XU Shuanhai, ZHANG Hao, et al. Coal Geol Explor(in Chinese), 2020, 48(5): 182–189.
- [4] ALLAN M L, Materials characterization of superplasticized cement-sand grout[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(6): 937–942.
- [5] 方姚, 张勇, 冉真真. 中深层地热井固井导热水泥导热系数研究[J]. 材料导报, 2020, 34(10): 20028–20033.
FANG Yao, ZHANG Yong, RAN Zhenzhen. Mater Rev(in Chinese), 2020, 34(10): 20028–20033.
- [6] ABDELALIM A, ABDALLAH S, EASAWI K, et al. Thermal properties of hydrated cement pastes studied by the photoacoustic technique[J]. J Phys Conf Ser, 2010, 214: 012136.
- [7] 刘嘉涵, 徐世焯, 曾强, 等. 基于多尺度细观力学方法计算水泥基材料的导热系数[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(1): 293–298.
YANG Yu, XU Shuanhai, ZHANG Hao, et al. J Build Mater(in Chinese), 2018, 21(1): 293–298.
- [8] 曹国举, 宫经伟, 藺元, 等. 水泥导热系数影响因素研究[J]. 人民黄河, 2020, 42(2): 94–98.
CAO Guoju, GONG Jingwei, LIN Yuan, et al. Yellow River(in Chinese), 2020, 42(2): 94–98.
- [9] KIM K M, JEON S E, KIM J K, et al. An experimental study on thermal conductivity of concrete[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(3): 363–371.
- [10] BAGHBAN M H, HOVDE P J, JACOBSEN S, et al. Analytical and experimental study on thermal conductivity of hardened cement pastes[J]. Mater Struct, 2013, 46: 1537–1546.
- [11] TANG S W, CHEN E, SHAO H Y, et al. A fractal approach to determine thermal conductivity in cement pastes[J]. Constr Build Mater, 2015, 74: 73–82.
- [12] 海然, 边亚东, 吴科如. 碳纤维水泥基复合材料导热系数的研究[J]. 混凝土, 2009(7): 55–57.
HAI Ran, BIAN Yadong, WU Keru. Concrete(in Chinese), 2009(7): 55–57.
- [13] JITTABUT P, PINITSOONTORN S, THONGBAI P, et al. Effect of nano-silica addition on the mechanical properties and thermal conductivity of cement composites[J]. Chiang Mai J Sci, 2016, 43(5): 1160–1170.
- [14] SONG X, ZHENG R, LI R, et al. Study on thermal conductivity of cement with thermal conductive materials in geothermal well[J]. Geothermics, 2019, 81: 1–11.
- [15] BENAZZOUK A, DOUZANE O, MEZREB K, et al. Thermal conductivity of cement composites containing rubber waste particles: Experimental study and modeling[J]. Constr Build Mater, 2008, 22(4): 573–579.
- [16] JIANG J, LU Z, LI J, et al. Preparation and properties of nanopore-rich lightweight cement paste based on swelled bentonite[J]. Constr Build Mater, 2019, 199: 72–81.
- [17] MOUNANGA P, KHELIDJ A, BASTIAN G. Experimental study and modeling approaches for the thermal conductivity evolution of hydrating cement paste[J]. Adv Cem Res, 2004, 16(3): 95–103.
- [18] MESHGIN P, XI Y. Multi-scale composite models for the effective thermal conductivity of PCM-concrete[J]. Constr Build Mater, 2013, 48: 371–378.
- [19] YU W, FRANCE D M, ROUTBORT J L, et al. Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements[J]. Heat Transf Eng, 2008, 29(5): 432–460.
- [20] LI H, ZENG Q, XU S. Effect of pore shape on the thermal conductivity of partially saturated cement-based porous composites[J]. Cem Concr Compos, 2017, 81: 87–96.
- [21] CHEN Y, ZHOU S, HU R, et al. A homogenization-based model for estimating effective thermal conductivity of unsaturated compacted bentonites[J]. Int J Heat Mass Transf, 2015, 83: 731–740.
- [22] XU S, LIU J, ZENG Q. Towards better characterizing thermal conductivity of cement-based materials: The effects of interfacial thermal resistance and inclusion size[J]. Mater Des, 2018, 157: 105–118.
- [23] QOMI M J A, ULM F J, PELLENG R J M. Physical origins of thermal properties of cement paste[J]. Phys Rev Appl, 2015, 3(6): 064010.
- [24] HONORIO T, BARY B, BENBOUDJEMA F. Thermal properties of cement-based materials: Multiscale estimations at early-age[J]. Cem Concr Compos, 2018, 87: 205–219.
- [25] TORRE N G D L, BRUQUE S, CAMPO J, et al. The superstructure of C_3S from synchrotron and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(9): 1347–1356.
- [26] YAMNOVA N A, ZUBKOVA N V, EREMIN N N, et al. Crystal structure of larnite β - Ca_2SiO_4 and specific features of polymorphic transitions in dicalcium orthosilicate[J]. Crystallogr Rep, 2011, 56(2): 210–220.
- [27] MOON J, YOON S, WENTZCOVITH R M, et al. Elastic properties of tricalcium aluminate from high-pressure experiments and first-principles calculations[J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95(9): 2972–2978.
- [28] JUPE A C, COCKCROFT J K, BARNES P, et al. The site occupancy of Mg in the brownmillerite structure and its effect on hydration properties: an X-ray/neutron diffraction and EXAFS study[J]. J Appl Crystallogr, 2001, 34(1): 55–61.
- [29] GOETZ-NEUNHOEFFER F, NEUBAUER J. Refined ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$) structure for quantitative X-ray diffraction analysis[J]. Powder Diffr, 2006, 21 (1): 4–11.
- [30] LAGER G A, DOWNS R T, ORIGLIER M, et al. High-pressure single-crystal X-ray diffraction study of katoite hydrogarnet: Evidence for a phase transition from $Ia\bar{3}d \rightarrow I43d$ symmetry at 5 GPa[J]. Am Mineral, 2002, 87(5/6): 642–647.
- [31] BULLARD J W, STUTZMAN P E. Analysis of CCRL proficiency cements 151 and 152 using the virtual cement and concrete testing laboratory[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(8): 1548–1555.
- [32] WATTS B E, TAO C, FERRARO C C, et al. Proficiency analysis of VCCTL results for heat of hydration and mortar cube strength[J]. Constr Build Mater, 2018, 161: 606–617.
- [33] GEIKER M, NIELSEN E P, HERFORT D. Prediction of chloride ingress and binding in cement paste[J]. Mater Struct, 2007, 40: 405–417.
- [34] ZHANG G, REN Q, HE J, et al. New understanding of early hydration of C4AF under surface vitrification[J]. Powder Technol, 2021, 377: 372–378.