

计算机模拟在水泥水化及微观结构演化研究的应用进展

李 凯^{1,2}, 赵 雯^{1,2}, 史才军^{1,2}

(1. 湖南大学土木工程学院, 绿色先进土木工程材料及应用技术湖南省重点实验室, 长沙 410082;

2. 湖南省绿色先进土木工程材料国际科技创新合作基地, 长沙 410082)

摘 要: 水泥水化是十分复杂的物理与化学反应过程, 这一过程直接决定了硬化水泥浆体的微观结构和宏观性能。传统的实验方法普遍存在耗时费力、成本高等不足。利用计算机模拟来阐明水泥水化和微结构演变机制已成为当前的研究热点。首先介绍了水泥水化模型的发展演变过程, 并对比分析了不同模型的优缺点。然后, 结合水泥水化模拟的最新研究进展, 着重介绍了非球形水泥颗粒的水化模型、水化硅酸钙凝胶纳米尺度的研究现状。最后, 基于相关模型的应用情况, 探讨了矿物掺合料对水泥浆体水化过程和微观结构的影响, 并对水泥基材料的宏观性能(如介质传输、氯离子扩散和微裂纹扩展)进行了预测。

关键词: 计算机模拟; 水泥基材料; 非球形颗粒; 水化硅酸钙

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0533-11

网络出版时间: 2022-01-20



Review on Modeling of Hydration Process and Microstructure Development of Cementitious Materials

LI Kai^{1,2}, ZHAO Wen^{1,2}, SHI Caijun^{1,2}

(1. Key Laboratory for Green & Advanced Civil Engineering Materials and Application Technology of Hunan Province, College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. International Science and Technology Innovation Center for Green & Advanced Civil Engineering Materials of Hunan Province, Changsha 410082, China)

Abstract: Cement hydration is a complex chemical and physical reaction process, which directly determines the microstructure and macro-property of hardened cement paste. Since conventional experimental methods are in general time-consuming, laborious and expensive, computer simulation thus becomes popular in understanding the mechanism of cement hydration and microstructure development in recent years. In this review, existing hydration models were introduced, and their advantages and drawbacks were described. Recent work on the cement hydration simulation were summarized, in which the emphasis is on the hydration of non-spherical cement particles and nano-scale simulation of calcium silicate hydrate. Based on the practical application of relevant models, the effect of mineral admixtures on the hydration process and microstructure of cement paste was discussed. The properties of cement-based materials (*i.e.*, agent transport, chloride diffusion and microcrack propagation) were represented as well.

Keywords: computer simulation; cementitious materials; non-spherical particles; calcium silicate hydrate

混凝土是当前使用量最大的建筑材料, 被广泛应用于工程建设之中。在混凝土的各组成材料中, 水泥浆体起着粘结骨料从而形成均匀致密整体的作用, 其微观结构直接决定了混凝土的力学性能、传输性能及耐久性。然而, 水泥水化机理十分复杂,

水化产物的构成取决于材料组成和养护环境^[1], 当前对水泥水化及微观结构演化过程的认识并不透彻。随着计算机技术的迅速发展, 数值模拟因简洁高效、成本低、精度高等优点, 逐渐被应用于混凝土材料的研究。

收稿日期: 2021-05-31。 修订日期: 2021-09-20。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0705400); 国家自然科学基金青年科学基金项目(51908207)。

第一作者: 李 凯(1988—), 男, 副教授。

通信作者: 史才军(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-05-31. Revised date: 2021-09-20.

First author: LI Kai (1988—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: kaili@hnu.edu.cn

Correspondent author: SHI Caijun (1963—), male, Ph.D., Professor.

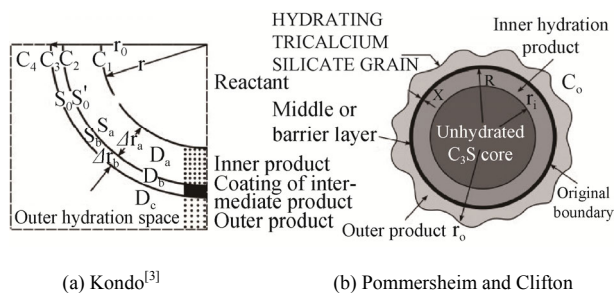
E-mail: cshi@hnu.edu.cn

Maekawa 等^[2]认为硬化水泥浆体的组分包括未完全水化的熟料颗粒、水化产物以及孔洞等,并据此提出了初始的结构模型。Kondo 等^[3]通过对硅酸三钙(C_3S)水化反应进行量化表征,建立了水泥水化的数学模型。Jennings 等^[4]提出的水化模型突破了单一水泥颗粒的限制,能够体现真实的颗粒分布,这为当前广泛应用的连续基模型奠定了基础^[5-8]。此外,数字图像基模型亦可用于水泥水化的模拟,其代表是由 Bentz 和 Garboczi 开发的 CEMHYD3D(Three-dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Model)^[9]。该模型以扫描电镜获得的试样图像作为输入,通过 3D 重构技术和元胞自动机算法来再现水泥水化进程。然而,上述模型较少考虑水泥颗粒的真实形状和水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的结构。近年来,针对非球形颗粒建模与水化模拟、C-S-H 凝胶结构的研究引起了广泛关注,并取得了显著进展。本文将介绍计算机模拟在水泥基材料水化及微结构演化研究中的最新进展,探讨矿物掺合料对水化过程和微观结构的影响,并阐述水泥水化模型在理解介质传输机制和断裂破坏机理的应用情况。

1 水泥水化经典模型

1.1 单颗粒模型

在 Kondo 等^[3]提出的模型中,水泥水化过程被简化为 C_3S 颗粒与水发生反应,并未考虑其他熟料矿物相和真实的粒径分布。随着 C_3S 颗粒被逐渐消耗,其粒径减小,水化生成的产物覆盖在颗粒表面并阻止颗粒的溶解,这被归咎于水化过程诱导期形成的主要原因。随着产物层厚度的增大,部分产物出现溶解,从而导致加速期的出现,如图 1a 所示。基于此模型,Pommersheim 和 Clifton^[10-11]将水化产物进一步细分为内部产物和外部产物,认为前者的传输性能较为稳定,而后者的扩散系数则会随水化进程发生改变,如图 1b 所示。Parrot 和 Killoh^[12]研

(a) Kondo^[3]

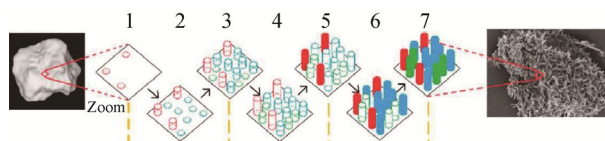
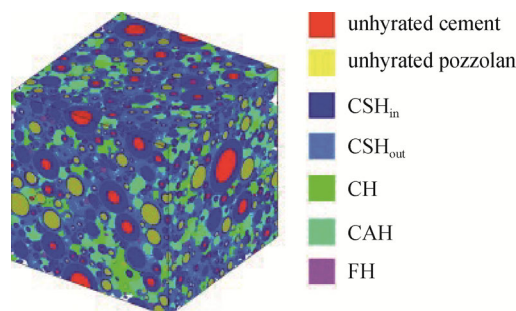
(b) Pommersheim and Clifton

图 1 单颗粒模型示意图^[10-11]Fig. 1 Schematic representation of single particle models by^[10-11]

究了水灰比、颗粒形貌、相对湿度对水泥水化速率的影响,并对不同矿物相的水化程度、水消耗量和水化放热量进行了准确预测。

1.2 连续基模型

为了克服单颗粒模型无法表现真实粒径分布的缺点,Jennings 等^[4]提出将水泥颗粒视为具有一定粒径分布的若干球体,通过选取代表性体积单元(边长为 100 μm 的立方体),使水泥颗粒随机分布于该容器之中,以此作为未水化水泥的初始结构。随着水泥与水发生反应,水化产物 C-S-H 凝胶和氢氧化钙分别覆盖于水泥表面和在孔洞中进行生长。这为连续基模型的发展提供了方向,也是水泥水化及微观结构演化模型 HYMOSTRUC(Hydration, Morphology and Structural Development Model)^[6-7]的理论基础。HYMOSTRUC 可以模拟不同水灰比下水泥熟料的水化过程,并对任意水化时间下水泥浆体的三维结构进行可视化观测。然而,HYMOSTRUC 并未能真实反映 C-S-H 凝胶的形貌特征。基于 Ouzia 与 Scrivener 提出的成核生长机制,利用 μic 模拟得到了与实验观测结果吻合较好的 C-S-H 凝胶^[13-14],并且较好地揭示了水泥主要水化峰的来源,如图 2 所示。与 HYMOSTRUC 和 μic 中水泥颗粒均采用随机分布不同,XIPKM(Extended Integrated Particle Kinetics Model)^[5]考虑了颗粒之间的相互作用,依据离散元方法实现了水泥颗粒的动态堆积,在研究稻壳灰-水泥体系的水化过程中得到了成功应用。图 3 为利用 XIPKM 得到的掺有稻壳灰的水泥浆体的三维结构。

图 2 C-S-H 的针状成核生长模型^[14]Fig. 2 A model of C-S-H nucleates and grows as needles^[14]图 3 水泥-稻壳灰混合体系的三维结构^[5]Fig. 3 Three-dimensional structure of cement paste blended with rice husk ash^[5]

1.3 数字图像基模型

与矢量基模型需要较为复杂的计算建模过程相比, 数字图像基模型(如 CEMHYD3D)主要以微观测试得到的数字图像作为输入, 通过识别图像的灰度值来区分不同物相, 利用三维重构技术建立硬化水泥浆体的微观模型, 并依据元胞自动机算法对水泥水化及微结构演化过程进行模拟^[9,15]。图 4 展示了由 CEMHYD3D 生成水泥浆体的三维结构。由于 CEMHYD3D 以真实的材料结构为基础, 不存在将水泥颗粒视作球体和均相材料的假设, 因此能够反映颗粒形貌和物相组成对水泥浆体微观结构的影响^[16]。此外, 水泥浆体被离散成若干物相体元, 以方便进行存储和计算, 这使得 CEMHYD3D 生成的试样可以直接用于水泥基材料传输性能和力学性能的研究之中。图像分辨率是制约数字图像基模型计算精度的关键因素, 较高的分辨率可以确保得到更加精确的结果, 但也会带来巨大的计算量。Garboczi 等^[17]发现图像分辨率是影响水泥浆体扩散与渗透性能最为显著的参数。为了简化取样过程, Bentz 等^[18]基于试验结果建立了能够表征不同水泥特性的数据库, 扩展了 CEMHYD3D 的适用范围, 在水泥水化和微观结构演化过程模拟中得到了较好的应用。除了 CEMHYD3D, THAMES (Thermodynamic Hydration and Microstructure Evolution)和 HydratiCA(Hydration by Cellular Automata)等模型也被用于模拟水泥水化和微结构演变过程^[19-21]。THAMES 突破了 CEMHYD3D 未考虑水化热力学和动力学的局限, 成功用于模拟孔溶液中不同物相的溶解与生成过程, HydratiCA 则同时考虑了化学反应与热动力反应过程且支持并行计算, 在大规模体系的水化模拟中得到了成功应用。

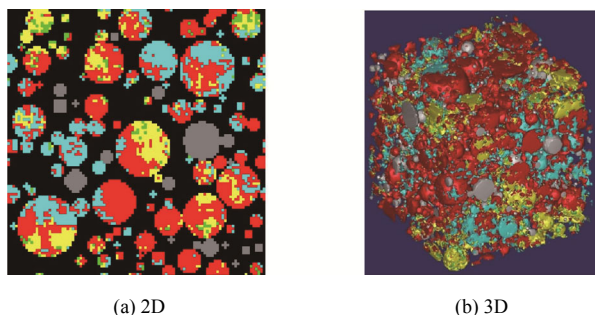


图 4 基于图像重构水泥熟料相的微观结构^[15]

Fig. 4 Microstructure of clinker phases after segmenting^[15]

2 水泥水化模型的发展

2.1 非球形水泥颗粒的水化模型

水泥颗粒的真实形状并不具有规律性和对称

性, 这不仅会影响材料的微观结构, 而且也会影响其工作性能、力学性能和耐久性等。因此, 构建非球形颗粒的结构模型具有重要意义, 当前普遍采用的方法包括数值算法与图像处理法。前者主要借助几何函数来构造不规则颗粒的轮廓, 如椭球体、多面体等。基于球体和二维椭圆形, Xu 等^[22]将椭球体的概念引入到水泥颗粒的形状表征中, 并成功得到了不规则水泥颗粒的紧密堆积结构^[23], 如图 5a 所示。此外, 利用延拓方法、线性与非线性规划理论来构建凸多面体亦得到了一定关注。Xu 等^[24]研究了十二面体的水泥颗粒对水泥基材料微观结构的影响, 如图 5b 所示。基于棘突说构建的五种正多面体颗粒, Zhu 等^[25]采用连续基模型研究了颗粒形状对水化过程和微观结构演化的影响(见图 6), 发现球形是影响水化程度和孔隙率的主要因素。刘志勇等^[26]亦发现非规则水泥颗粒会对水化进程和孔隙特征参数产生显著影响。Liu 等^[27]提出的中心生长模型也可以用来得到不规则水泥颗粒, 其计算过程如图 7 所示, 由此得到的几何模型可以用作 CEMHYD3D 水化模拟的输入参数。一般而言, 在初始水泥颗粒堆积结构生成之后, 需要基于合理的

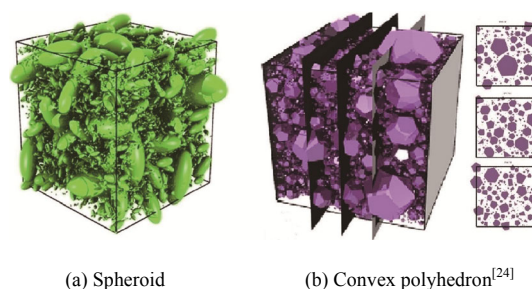


图 5 非球形水泥颗粒的堆积模型
Fig. 5 Packing structure of non-spherical cement particles

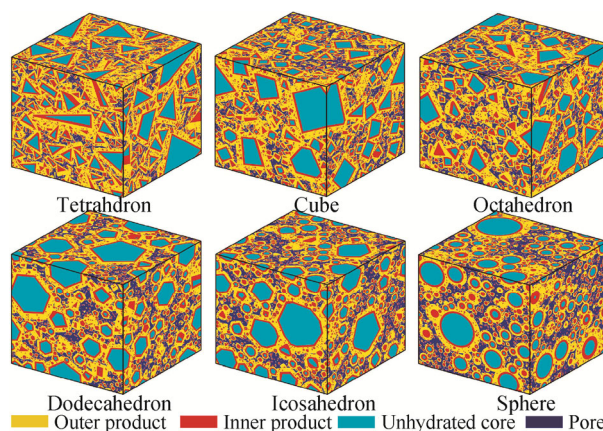


图 6 颗粒形状对水泥浆体微观结构的影响^[25]
Fig. 6 Influence of particle shape on the microstructure of cement paste^[25]

动力学模型和热力学模型对水泥水化过程进行准确模拟。前者主要用于确定水泥熟料中不同矿物相的水化速率、水化产物的空间分布以及主导反应过程的推动力,后者则着重考虑温度和 pH 值对水化过程中离子溶解与扩散、物相生成的影响。为了能够同时考虑水化过程中的热力学反应和动力学反应, Holmes 等^[28]近期开发了用于模拟水泥水化过程的 HYDCEM 模型,该模型以水泥化学组成、物相密度、水化放热量等为输入参数,成功地预测了水化进程中 C-S-H 凝胶、氢氧化钙等水化产物的体积变化,并揭示了水泥种类和养护温度对水化过程的影响。

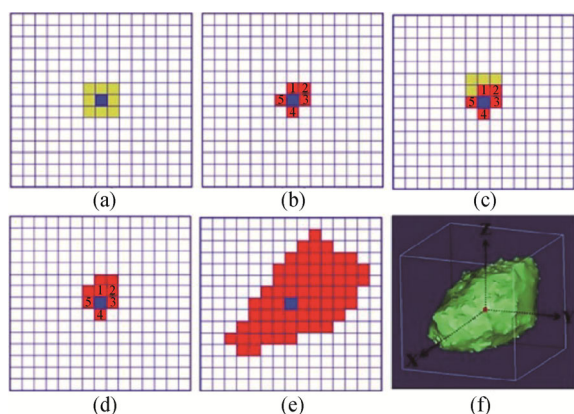


图 7 不规则形状颗粒的形成示意图^[27]

Fig. 7 Illustration of arbitrary-shaped cement particles^[27]

随着无损检测技术的飞速发展,成像与图像处理成为颗粒形状表征的有效途径。Zhang^[29]利用 X 射线 CT 扫描技术得到了水灰比为 0.5 的水泥浆体(水化龄期分别是 1、7 d 和 28 d)的灰度图像,并采用图像二值化方法将未水化水泥、水化产物和孔洞进行了区分,从而重构了硬化水泥浆体的微观结构,如图 8 所示。目前,该技术已被成功用于混凝土材料钢筋腐蚀行为的研究^[30]。不过,高昂的成本和设备需求限制了其得到大规模推广和应用。

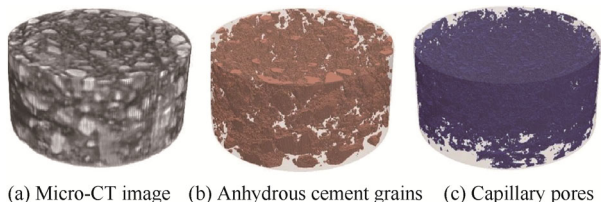


图 8 7 d 龄期的水泥浆体微观结构^[29]

Fig. 8 Microstructure of cement pastes hydrated for 7 d^[29]

2.2 C-S-H 凝胶的纳米结构和分子动力学模拟

作为主要水化产物, C-S-H 凝胶包覆于未水化

的水泥表面,通常呈现出纤维状或层片状。在水化中前期,水泥颗粒表面主要由低密度的 C-S-H 凝胶所覆盖,随着水化过程进行,靠近未水化水泥颗粒表面区域的 C-S-H 凝胶结构逐渐变得密实,形成高密度 C-S-H 凝胶。因此,处于水化中后期的水泥浆体,会同时存在两种不同的 C-S-H 凝胶,即内/外部水化产物^[31]。其中,前者常被简单认作是补偿水化消耗的水泥熟料,而后者则被视作均质材料覆盖在水泥颗粒表面并不断向外生长。

基于小角度中子散射和纳米压痕测试结果, Jennings 于 2000 年和 2008 年分别提出了描述 C-S-H 凝胶的结构模型(Colloid Model, CM),即 CM-I^[32]和 CM-II^[33]。图 9 和图 10 分别为 CM-I 和 CM-II 的结构示意图。Jennings 认为, C-S-H 凝胶是由具有一定组成的基本结构单元按一定规则排列而成,主要存在两种形态:低密度 C-S-H 凝胶(颗粒堆积密度为 64%)和高密度 C-S-H 凝胶(颗粒堆积密度为 74%)。在 CM-I 中, C-S-H 凝胶的基本结构单元被视作球体。然而,按此假设计算出的 C-S-H 凝胶特定比表面积为 $120 \text{ m}^2/\text{g}$,这与小角度中子散射测得的实验值($70 \text{ m}^2/\text{g}$)并不一致,因此 Jennings 将结构单元由球体修正为扁平状结构,并提出了 CM-II。Liu 等^[34–35]依据 Jennings 提出的 CM-I 构建了 C-S-H 凝胶的纳微观模型,并研究了 C-S-H 凝胶在不同相对湿度下(50%~85%)的干燥收缩行为。基于薄片状和圆盘状组成单元来构建 C-S-H 凝胶的结构模型,并以此来研究 C-S-H 凝胶的生长机制和结构特性亦得到了一定关注^[36–37]。与 Jennings 提出的结构模型相比,该类模型能够更好地反映出 C-S-H 凝胶的形貌特征。Do 等^[38]揭示了 C-S-H 凝胶并非具有光滑表面的单相材料,并指出如何合理表征真实浆体的孔结构特性依旧是十分具有挑战性的问题。

与 Jennings 提出的 CM 模型不同,分子动力学模拟侧重于从分子尺度构建 C-S-H 凝胶的结构。Tobermorite 和 Jennite 通常作为类 C-S-H 凝胶的矿物相^[39],通过合理设置分子间的势能函数,根据分子动力学方程获得稳定状态下的材料结构,最后计算出 C-S-H 凝胶的力学性能和传输性能。基于 C-S-H 凝胶分子模型和分子动力学模拟, Pellenq 等^[40]计算得到的压痕模量为 65 GPa,非常接近纳米压痕测得的 56 GPa。李登科等^[41]采用分子动力学方法研究了水分子、钠离子和氯离子在不同尺寸的 C-S-H 纳米孔道(1、2、3 nm 和 4 nm)中的传输特性。研究表明:纳米孔道中的钠离子、氯离子和

水分子的动力学特性异于毛细孔中的水分, 界面处水分排布更加有序且存在显著的离子吸附现象。此外, 分子动力学模拟也被用于研究水分和氯离子在砂浆中的迁移过程^[42]。研究表明: 氯离子与 C-S-H 凝胶之间的界面吸附作用使其倾向于留在凝胶表面, 而氯离子因聚集形成 Ca-Cl 离子团簇体会降低其迁移速率。Zhang 等^[43]利用分子动力学模拟研究了硅酸三钙水化过程中的形貌演变和反应机理, C-S-H 凝胶呈现出的絮状结构与透射电镜观测到的结果相符; 模拟得到的 C-S-H 凝胶具有近程有序、远程无序的结构特点, 与 C-S-H 凝胶的非晶体特性相吻合。

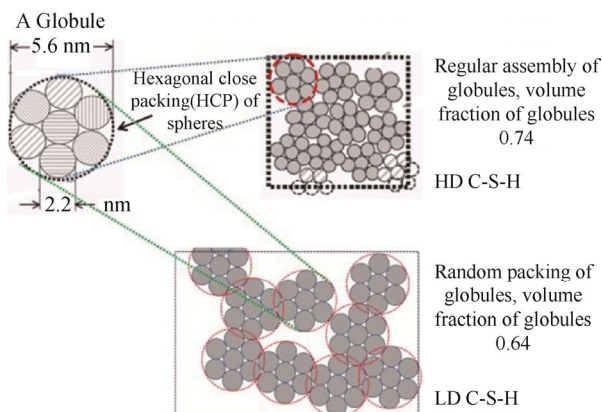


图 9 C-S-H 凝胶模型(CM-I)^[32,35]

Fig. 9 Schematic diagram of C-S-H gel (CM-I)^[32,35]

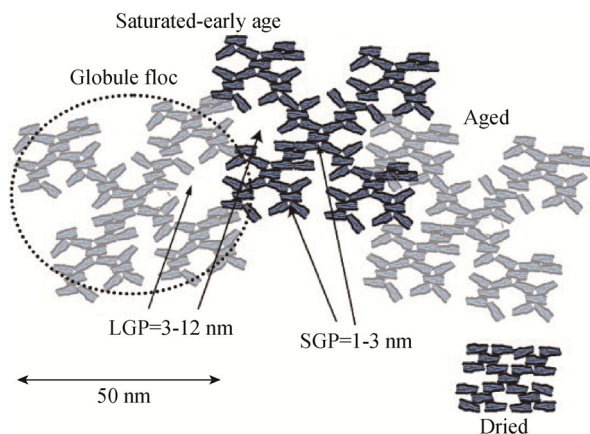


图 10 C-S-H 凝胶模型(CM-II)^[33]

Fig. 10 Schematic diagram of C-S-H gel (CM-II)^[33]

除了 C-S-H 凝胶, 水泥水化产物中钙矾石的组成和结构亦引起了广泛关注。Liu 等^[44]开发出了适用于钙矾石的反应性力场, 并采用反应动力学模拟的方法研究了其力学失效模式, 研究结果为揭示钙矾石在水泥和混凝土材料失效过程中的作用机制提供了依据。Honorio 等^[45]利用分子模拟方法研究了钙矾石和单硫型水化硫铝酸钙的水化程度对材料晶

格参数和弹性模量的影响, 并提出了能够极大提高计算效率的经验力场。

3 计算机模拟在水泥水化、微结构演化与性能研究的应用进展

3.1 矿物掺合料对水泥基材料水化及微结构的影响

3.1.1 石灰石粉 史才军等^[46]较为系统地介绍了石灰石粉影响水泥水化过程的不同机制。Mohamed 等^[47]利用 μic 模型研究了石灰石粉的物理填充、成核效应等对水泥水化进程的影响, 发现大掺量的石灰石粉能够明显提升水泥的水化程度。Bentz^[16]则采用 CEMHYD3D 模型来研究不同养护条件如何影响掺有石灰石粉的水泥的水化过程, 发现石灰石粉促进水化的作用只在在密闭条件下才会变得显著。Wang^[48-49]研究了石灰石粉掺量对水泥水化放热量、碳化深度和抗压强度的影响, 发现大掺量的石灰石粉不仅会增大水化放热量(如图 11 所示), 而且会产生较大的碳化深度, 但并未明显影响试样的抗压强度。不过, 上述研究并未对石灰石粉的作用机理进行详细解释, 仍需要进一步的研究来揭示材料组成、结构和性能之间的关系。

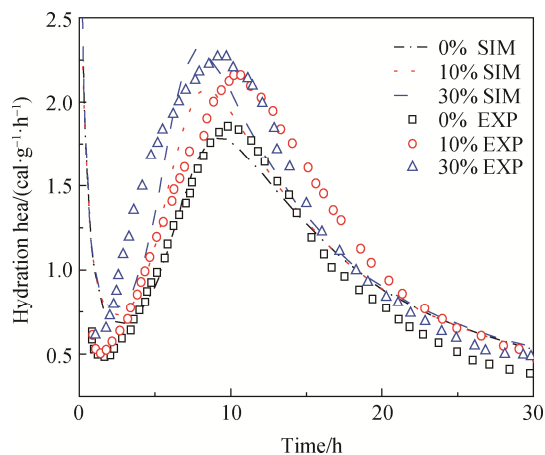


图 11 石灰石粉含量对水化热的影响^[48]

Fig. 11 Influence of limestone powder content on cement hydration heat^[48]

3.1.2 稻壳灰 Nguyen^[50]采用 HYMOSTRUC 模型, 对稻壳灰粒径、掺量等如何影响水泥水化程度以及水化产物中氢氧化钙含量进行了研究, 相关结果如图 12 所示。研究表明: 稻壳灰的掺入导致会消耗氢氧化钙, 导致其含量出现下降、C-S-H 含量升高, 并改善了水泥浆体的孔结构。此外, 稻壳灰的多孔结构中会存储水分, 这些水分会在水化过程中逐渐释放, 从而提升了水化程度和抗压强度^[51]。Park

等^[52]研究了稻壳灰掺量、细度以及非晶体 SiO_2 含量对水泥水化程度的影响,发现低水胶比体系的早期水化程度偏低,但水化后期会高于普通水泥浆体,水化生成的氢氧化钙则随稻壳灰含量的增加而减少。Le^[53]采用 XIPKM 模型研究了稻壳灰对水泥浆体孔结构、力学性能和耐久性的影响,发现添加稻壳灰不仅会降低水泥浆体的孔隙率,而且会使孔径分布变窄,从而提高了混凝土的耐久性。然而,稻壳灰的掺入会引起材料杨氏模量和抗拉强度的降低。

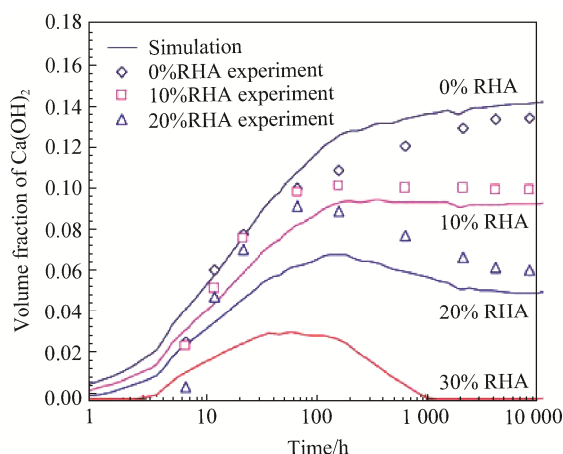


图 12 稻壳灰掺量对氢氧化钙含量的影响^[50]

Fig. 12 Influence of rice husk ash content on the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^[50]

3.1.3 硅灰 通过构建硅灰-水泥体系的量化模型, Papadakis^[54]研究了硅灰掺量对水泥浆体强度的影响,发现硅灰对水泥熟料的取代量越大, C-S-H 凝胶的含量越高,硬化浆体的抗压强度愈大。赵雯^[55]探究了硅灰粒径、掺量及玻璃体相对含量对水泥水化过程的影响,模拟得到的火山灰反应程度、孔隙率等与文献结果吻合较好^[54]。Wang^[56]研究了不同养护条件下硅灰对低水胶比水泥基材料抗压强度的影响(见图 13)。研究表明,材料的抗压强度在硅灰掺量为 10% 时达到最大值,随着其掺入量继续增大,试样的抗压强度将出现降低并会低于普通水泥试件的抗压强度。

除了石灰石粉、稻壳灰和硅灰,亦有采用计算机模拟研究粉煤灰和矿渣如何影响水泥水化过程和微观结构的报道。Liu 等^[57]研究了粉煤灰对水泥水化放热量、氢氧化钙含量、孔隙率、扩散系数等的影响,发现掺有粉煤灰的水泥浆体的水化进程和孔结构与粉煤灰掺量、水化龄期和水胶比有关;此外,粉煤灰能够有效降低水泥浆体的离子扩散系数,这被归咎于 C-S-H 凝胶中形成了更加迂曲的传输通

道。Wang 等^[58]发现掺有粉煤灰和矿渣的混凝土的放热速率由水泥水化和矿物掺合料的化学反应共同决定。Chen 等^[59]基于 CEMHYD3D 开发了适用于模拟矿渣水泥水化及微结构发展过程的模型,相关研究表明矿渣的氧化物组成与孔洞中溶液的碱度是制约矿渣反应活性的关键因素。

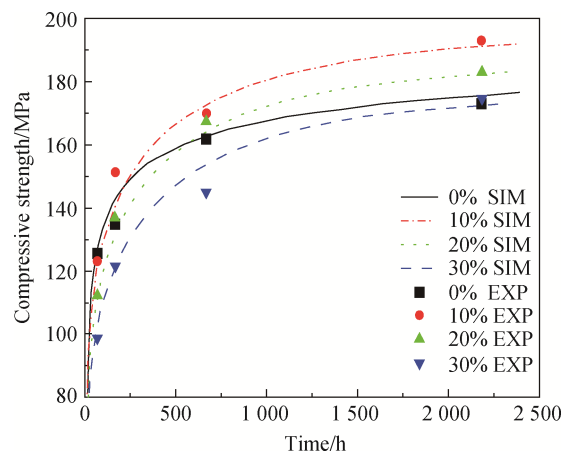
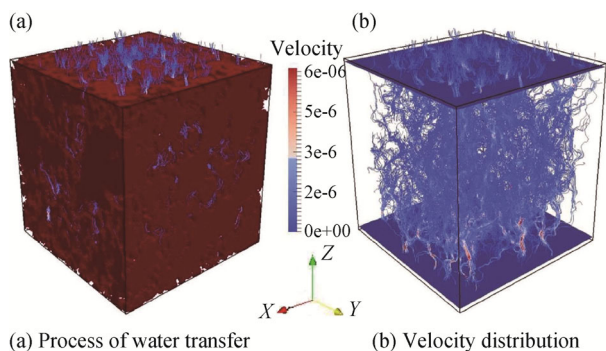


图 13 硅灰掺量对水泥浆体抗压强度的影响^[56]

Fig. 13 Influence of silica fume content on the compressive strength of cement paste^[56]

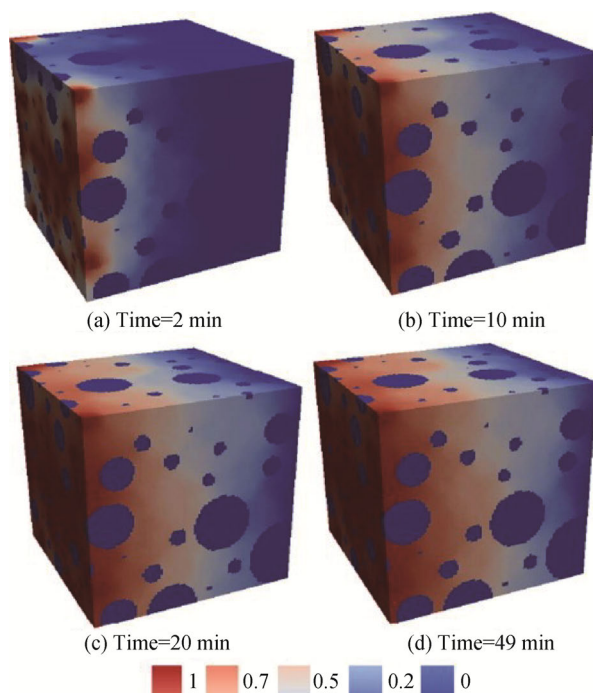
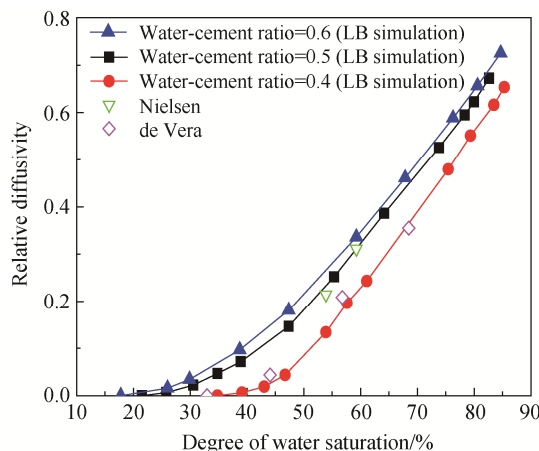
3.2 水泥基材料的性能预测

3.2.1 介质传输 Zalzale 等^[60]以 μic 模拟得到的水泥浆体为初始结构,采用 lattice Boltzmann 方法模拟了流体在非饱和水泥浆体中的传输过程,并计算了材料的渗透系数。研究发现,当传输介质为水时,随着水饱和度的下降,样品的渗透系数显著降低;当传输介质为气体时,水泥浆体的渗透系数则随水饱和度的降低而增大。基于 XIPKM 水化模拟得到的水泥浆体微观结构, Li 等^[61]利用管道网络模型研究了水饱和度对水泥基材料渗透系数的影响,相关研究结果与 Zalzale 等观察到的结果十分吻合。随后, Li 等^[62–63]进一步研究了水灰比、水化时间、粒径分布等对非饱和水泥浆体水分渗透系数的影响,发现其主要取决于材料的有效孔隙率。当水饱和度较高时,材料内部的毛细孔相互连通,此时有效孔径的大小决定了水分渗透系数的高低;当水饱和度较低时,材料中毛细孔趋于闭合,此时孔的连通性则主导了水分传输过程。Zhang^[29]采用 CT 扫描获得非饱和水泥浆体的灰度图像,基于 lattice Boltzmann 方法模拟了非饱和水泥浆体内气相–液相–固相之间的相互作用。图 14 展示了水饱和度和为 72% 时材料内部达到平衡时的水流情况。研究发现,水分渗透系数与有效孔隙率存在唯一的对应关系。

图 14 水化 7 d 水泥浆体的稳态水流^[29]Fig. 14 Steady-state water flow in cement paste hydrated for 7 days^[29]

3.2.2 扩散 Garboczi 等^[64]模拟了氯离子在水泥浆体中的扩散过程,发现水胶比较低且掺有一定量硅灰时,扩散系数由 C-S-H 含量控制。Liu 等^[65]利用随机行走算法对水泥浆体的扩散系数进行了预测,并研究了水灰比和水化时间对离子扩散系数的影响。上述研究均表明:扩散系数随水化时间的增加而降低,这与所采用的是矢量基模型或数字图像基模型无关。Liu 等^[66]研究了因拉力和冻融循环产生的微裂纹对水泥浆体扩散系数的影响。研究表明:随着拉伸荷载的增加,试样的扩散系数也随之变大,且垂直于荷载方向上的增大幅度比平行于荷载方向更为明显。当试样处于冻融环境时,扩散系数会随温度的降低而增大,与荷载方向并无明显关联。图 15 给出了水灰比为 0.4、水化程度是 69%、不同扩散时间(2、10、20 min 和 49 min)时水泥浆体内的氯离子浓度分布。Zhang 等^[67]基于 lattice Boltzmann 方法模拟了非饱和水泥基材料的离子扩散过程,发现水饱和度对离子扩散系数的影响非常明显,且两者存在一定的函数关系,如图 16 所示。Patel 等^[68]对比分析了由 CEMHYD3D 和 HYMOSTRUC3D 生成的水泥浆体微观结构,发现在孔隙率为 20%时毛细孔均趋于闭合,这对于准确预测水泥浆体的扩散系数非常重要。Liu 等^[69]探究了不同形状的水泥颗粒对硬化水泥浆体离子扩散系数的影响,发现球形度较低的水泥颗粒水化更加充分,因此具有更加致密的结构和更低的离子扩散系数。Liu 等^[70]发现基于球形颗粒预测的水泥浆体扩散系数比不规则水泥颗粒体系的扩散系数高出 0~40%,该差异主要由不同的水泥粉末形状、毛细孔结构和 C-S-H 凝胶形貌所引起。其中,颗粒形状与其比表面积密切相关,球形颗粒具有更小的比表面积,这也是基于球形水泥颗粒得到的扩散系数偏高的主要原因之一。此外,颗

粒形状的改变亦会影响水泥浆体的孔结构和产物分布,这些都会对模拟得到的扩散系数产生影响。侵蚀性介质诱发的有害反应会改变水泥基材料的组成和结构,因此会影响其介质传输行为。Li 等^[71]构建了饱和水泥基材料的反应传输模型,实现了从水泥水化到腐蚀破坏的全过程追踪。研究表明,钙矾石析出是硫酸盐侵蚀过程中体积膨胀的主要来源,这不仅取决于钙矾石的含量,而且与水泥浆体中孔洞的分布情况密切相关。多离子的交互作用亦会对水泥基材料中的传输过程产生影响。Feng 等^[72]建立了水泥基材料固液界面处两相离子

图 15 无损伤水泥浆体的氯离子浓度分布^[66]Fig. 15 Chloride concentration distribution in non-damaged cement paste^[66]图 16 水饱和度与相对离子扩散系数的关系^[67]Fig. 16 Relationship between relative ionic diffusivity and water saturation degree^[67]

传输的二维模型,研究了外加电场作用下不同带电离子的迁移规律,发现表面电价会显著影响离子的浓度分布和氯离子流量,但该影响仅局限于表面区域。此外,由于固相的存在,离子传输通道变得更加曲折,因此会得到更低的离子迁移速率。张林松等^[73]提出了适用于水泥净浆的氯离子与钙离子耦合传输模型,发现氯离子扩散速率随钙溶出而加快。

3.2.3 微裂纹扩展 Liu 等^[35]利用 3D lattice 断裂模型得到了硬化水泥石内部的微裂纹,研究了相对湿度较高时水泥石的干燥收缩行为,发现约束条件下材料内部微裂纹的数量会随相对湿度的降低而增加,且在垂直于约束面的方向上断裂单元最多。Zhang 等^[74]利用 X 射线断层扫描技术获得硬化水泥浆体的结构,采用微观力学模型研究了材料的变形和断裂。图 17 为单轴拉伸下水泥浆体的

应力-应变图及对应的微裂纹发展过程。微裂纹最初主要分布在水泥浆体的大孔中(step1),在互相连通前(step1 000)对材料应力应变的影响可以忽略不计;随着荷载的增加,新裂纹逐渐产生(step3 300、step4 850),裂纹开始扩展并相互连通,在材料内部产生更大的自由表面,较好地解释了实验观测到的荷载峰值之前的非线性反应。吴彰钰等^[75]构建了珊瑚混凝土的三维细观模型,研究了静/动态荷载作用下珊瑚混凝土的损伤破坏行为,并揭示了失效机理。

4 结束语

1) 在模拟水泥水化及微观结构演化过程时,矢量基模型和数字图像基模型各有优缺点,可以基于研究需要进行合理选择。不同模型的选择不会影响水泥基材料的性能模拟结果,即同等条件下性能预测精度与所选模型无关。

2) 现有的水泥水化模型以球形颗粒为主,构建出非球形颗粒的结构模型并研究其水化过程仍是当前的研究热点。数值算法可用于建立椭球体和凸多面体等较为规则的形状,图像处理法则能获得不规则形状的水泥颗粒,但所得结果的准确性取决于仪器设备的精度。

3) C-S-H 凝胶的结构和形成机制仍不清楚,分子动力学模拟为深入研究 C-S-H 凝胶的结构特性和性能提供了可能。将 C-S-H 凝胶的纳米结构作为水泥水化模型的输入,以此构建出混凝土材料的多尺度结构模型,这仍将是研究服役环境下(如冻融循环、碳化、动态荷载和干湿交替等)混凝土结构与性能劣化规律所需突破的研究方向。

4) 计算机模拟在探究矿物掺合料对水泥基材料微观结构影响以及宏观性能预测等方面具有经济高效、精度高等优势,但大规模运算对计算机配置和计算能力提出了更高的要求,与超级计算、并行计算和大数据技术进行交叉融合将会使水泥水化模型的应用前景变得更加广阔。

参考文献:

- [1] 王彩辉, 孙伟, 蒋金洋, 等. 水泥基复合材料在多尺度方面的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(4): 726–738.
WANG Caihui, SUN Wei, JIANG Jinyang, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(4): 726–738.
- [2] MAEKAWA K, ISHIDA T, KISHI T. Multi-scale modeling of concrete performance: integrated material and structural mechanics[J].

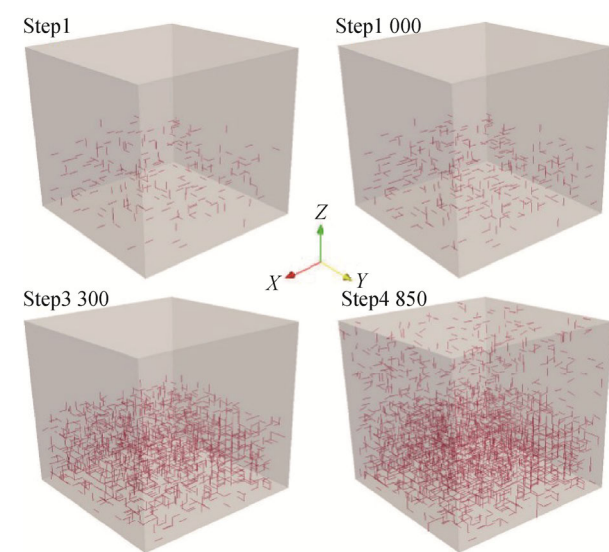
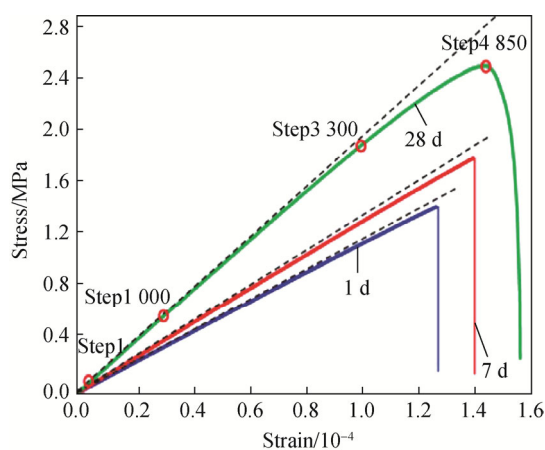


图 17 水泥浆体的应力-应变图及对应的微裂纹发展^[74]
Fig. 17 Stress strain response and microcrack propagation of cement paste^[74]

- J Adv Concr Technol, 2003, 1(2): 91–126.
- [3] KONDO R, UEDA S. Kinetics and mechanism of the hydration of cements[C]. 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, Japan, 1968: 230–255.
- [4] JENNINGS H M, JOHNSON S K. Simulation of microstructure development during the hydration of a cement compound[J]. J Am Ceram Soc, 1986, 69(11): 790–795.
- [5] LE N L B, STROEVEN M, SLUYS L J, et al. A novel numerical multi-component model for simulating hydration of cement[J]. Comput Mater Sci, 2013, 78: 12–21.
- [6] BREUGEL K V. Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials (I) theory[J]. Cem Concr Res, 1995, 25(2): 319–331.
- [7] BREUGEL K V. Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials (II) Applications[J]. Cem Concr Res, 1995, 25(3): 522–530.
- [8] BISHNOI S, SCRIVENER K L. μic : A new platform for modelling the hydration of cements[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(4): 266–274.
- [9] BENTZ D P. Three-dimensional computer simulation of cement hydration and microstructure development[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(1): 3–21.
- [10] POMMERSHEIM J M, CLIFTON J R. Mathematical modeling of tricalcium silicate hydration[J]. Cem Concr Res, 1979, 9(6): 765–770.
- [11] POMMERSHEIM J M, CLIFTON J R. Mathematical modeling of tricalcium silicate hydration. II. Hydration sub-models and the effect of model parameters[J]. Cem Concr Res, 1982, 12(6): 765–772.
- [12] PARROT L J, KILLOH D C. Prediction of cement hydration[J]. Br Ceram Proc, 1984, 35: 41–53.
- [13] BISHNOI S, SCRIVENER K L. Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μic [J]. Cem Concr Res, 2009, 39(10): 849–860.
- [14] OUZIA A, SCRIVENER K. The needle model: A new model for the main hydration peak of alite[J]. Cem Concr Res, 2019, 115: 339–360.
- [15] LIU Z Y, CHEN W W, ZHANG Y S, et al. A three-dimensional multi-scale method to simulate the ion transport behavior of cement-based materials[J]. Constr Build Mater, 2016, 120: 494–503.
- [16] BENTZ D P. Modeling the influence of limestone filler on cement hydration using CEMHYD3D[J]. Cem Concr Compos, 2006, 28(2): 124–129.
- [17] GARBOCZI E J, BENTZ D P. The effect of statistical fluctuation, finite size error, and digital resolution on the phase percolation and transport properties of the NIST cement hydration model[J]. Cem Concr Res, 2001, 31: 1501–1514.
- [18] BENTZ D P, MIZELL S, SATTERFIELD S, et al. The visible cement data set[J]. J Res National Instit Standards Technol, 2002, 107(2): 137–148.
- [19] FENG P, GARBOCZI E J, MIAO C W, et al. Microstructural origins of cement paste degradation by external sulfate attack[J]. Constr Build Mater, 2015, 96: 391–403.
- [20] BULLARD J W, LOTHENBACH B, STUTZMAN P E, et al. Coupling thermodynamic and digital image models to simulate hydration and microstructure development of portland cement pastes[J]. J Mater Res, 2011, 26(4): 609–622.
- [21] BULLARD J W, ENJOLRAS E, GEORGE W L. A parallel reaction-transport model applied to cement hydration and microstructure development[J]. Model Simul Mater Sci Eng, 2010, 18: 025007.
- [22] XU W X, CHEN H S. Microstructural characterization of fresh cement paste via random packing of ellipsoidal cement particles[J]. Mater Charact, 2012, 66: 16–23.
- [23] XU W X, CHEN H S. Microstructural modelling of cement-based materials via random packing of three-dimensional ellipsoidal particles[J]. Procedia Eng, 2012, 27: 332–340.
- [24] XU W X, CHEN H S. Numerical investigation of effect of particle shape and particle size distribution on fresh cement paste microstructure via random sequential packing of dodecahedral cement particles[J]. Comput Struct, 2013, 114/115: 35–45.
- [25] ZHU Z G, XU W X, CHEN H S, et al. Diffusivity of cement paste via a continuum-based microstructure and hydration model: Influence of cement grain shape[J]. Cem Concr Compos, 2021, 118: 103920.
- [26] 刘志勇, 张云升, 陈威威, 等. 非规则水泥颗粒水化和孔隙结构表征的数值模拟[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(5): 955–963.
- LIU Zhiyong, ZHANG Yunsheng, CHEN Weiwei, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(5): 955–963.
- [27] LIU C, HUANG R, ZHANG Y S, et al. Modelling of irregular-shaped cement particles and microstructural development of Portland cement[J]. Constr Build Mater, 2018, 168: 362–378.
- [28] HOLMES N, KELLIHER D, TYRER M. Simulating cement hydration using HYDCM[J]. Constr Build Mater, 2020, 239: 117811.
- [29] ZHANG M Z. Pore-scale modelling of relative permeability of cementitious materials using X-ray computed microtomography images[J]. Cem Concr Res, 2017, 95: 18–29.
- [30] 施锦杰, 孙伟. 用电化学阻抗谱与 X 射线 CT 研究混凝土中钢筋的腐蚀行为[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(10): 1694–1700.
- SHI Jinjie, Sun Wei. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(10): 1694–1700.
- [31] HU C L, GAO Y Y, CHEN B M, et al. Estimation of the poroelastic properties of calcium-silicate-hydrate (C-S-H) gel[J]. Mater Des, 2016, 92: 107–113.
- [32] JENNINGS H M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(1): 101–116.
- [33] JENNINGS H M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(3): 275–289. 2009.
- [34] LIU L, WANG X C, CHEN H S, et al. Numerical modeling of drying shrinkage deformation of cement-based composites by coupling multiscale structure model with 3D lattice analyses[J]. Comput Struct, 2017, 178: 88–104.
- [35] LIU L, WANG X C, CHEN H S, et al. Microstructure-based modelling of drying shrinkage and microcracking of cement paste at high relative humidity[J]. Constr Build Mater, 2016, 126: 410–425.

- [36] ETZOLD M A, MCDONALD P J, ROUTH A F. Growth of sheets in 3D confinements—a model for the C-S-H meso structure[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 63: 137–142.
- [37] YU Z C, ZHOU A, LAU D. Mesoscopic packing of disk-like building blocks in calcium silicate hydrate[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 36967.
- [38] DO Q H, BISHNOI S, SCRIVENER K L. Numerical simulation of porosity in cements[J]. *Transp Porous Med*, 2013, 99: 101–117.
- [39] SHAHSAVARI R, BUEHLER M J, PELLENQ J M, et al. First-principles study of elastic constants and interlayer interactions of complex hydrated oxides: case study of tobermorite and jennite[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(10): 2323–2330.
- [40] PELLENQ R J, KUSHIMA A, SHAHSAVARI R, et al. A realistic molecular model of cement hydrates[C]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, USA*, 2009: 16102–16107.
- [41] 李登科, 赵铁军, 卢世伟, 等. 基于分子动力学水分和离子在水化硅酸钙纳米孔道中的传输特性研究[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(8): 2560–2564.
- LI Dengke, ZHAO Tiejun, LU Shiwei, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2017, 36(8): 2560–2564.
- [42] ZHANG P, HOU D S, LIU Q, et al. Water and chloride ions migration in porous cementitious materials: An experimental and molecular dynamics investigation[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 102: 161–174.
- [43] ZHANG L N, CHENG X, HOU D S, et al. Hydration for the alite mineral: Morphology evolution, reaction mechanism and the compositional influences[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 155: 413–426.
- [44] LIU L C, JARAMILLO-BOTERO A, GODDARD W A, et al. Development of a ReaxFF force field for ettringite and study of its mechanical failure models from reactive dynamics simulations[J]. *J Phys Chem A*, 2012, 116: 3918–3925.
- [45] HONORIO T, GUERRA P, BOURDOT A. Molecular simulation of the structure and elastic properties of ettringite and monosulfoaluminate[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 135: 106126.
- [46] 史才军, 王德辉, 贾煌飞, 等. 石灰石粉在水泥基材料中的作用及其对耐久性的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(11): 1582–1593.
- SHI Caijun, WANG Dehui, JIA Huangfei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(11): 1582–1593.
- [47] MOHAMED A R, ELSALAMAWY M, RAGAB M. Modeling the influence of limestone addition on cement hydration[J]. *Alex Eng J*, 2015, 54(1): 1–5.
- [48] WANG X Y. Kinetic hydration heat modeling for high-performance concrete containing limestone powder[J]. *Adv Mater Sci Eng*, 2017, 2017: 1–11.
- [49] WANG X Y. Modeling of hydration, compressive strength, and carbonation of Portland-limestone cement (PLC) concrete[J]. *Materials*, 2017, 10(1): 115–131.
- [50] Nguyen V T. Rice husk ash as a mineral admixture for ultra high performance concrete[D]. Delft: Delft University of Technology, 2011.
- [51] 刘春, 何智海. 稻壳灰对硬化机制砂混凝土性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(8): 2543–2547.
- LIU Chun, HE Zhihai. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2016, 35(8): 2543–2547.
- [52] PARK K B, KWON S J, WANG X Y. Analysis of the effects of rice husk ash on the hydration of cementitious materials[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 105: 196–205.
- [53] LE N L B. Micro-level porosimetry of virtual cementitious materials-Structural impact on mechanical and durability evolution[D]. Delft: Delft University of Technology, 2015.
- [54] PAPADAKIS V G. Experimental investigation and theoretical modeling of silica fume activity in concrete[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29: 79–86.
- [55] 赵雯. 硅灰对水泥基材料水化及微观结构影响的模拟研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2019.
- ZHAO Wen. Study on the effect of silica fume on hydration and microstructure of cementitious materials by numerical simulation (in Chinese dissertation). Changsha: Hunan University, 2019.
- [56] WANG X Y. Properties prediction of ultra high performance concrete using blended cement hydration model[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 64: 1–10.
- [57] LIU C, WANG F Z, ZHANG M Z. Modelling of 3D microstructure and effective diffusivity of fly ash blended cement paste[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 110: 103586.
- [58] WANG X Y, LEE H S. Modeling the hydration of concrete incorporating fly ash or slag[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(7): 984–996.
- [59] CHEN W, BROUWERS H J H, SHUI Z H. Three-dimensional computer modeling of slag cement hydration[J]. *J Mater Sci*, 2007, 42: 9595–9610.
- [60] ZALZALE M, MCDONALD P J, SCRIVENER K L. A 3D lattice Boltzmann effective media study: understanding the role of C-S-H and water saturation on the permeability of cement paste[J]. *Model Simul Mater Sci Eng*, 2013, 21: 085016.
- [61] LI K, STROEVEN M, STROEVEN P, et al. Investigation of liquid water and gas permeability of partially saturated cement paste by DEM approach[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 83: 104–113.
- [62] LI K, STROEVEN M, STROEVEN P, et al. Effects of technological parameters on permeability estimation of partially saturated cement paste by a DEM approach[J]. *Cem Concr Compos*, 2017, 84: 222–231.
- [63] LI K, STROEVEN P, STROEVEN M, et al. Estimating permeability of cement paste using pore characteristics obtained from DEM-based modelling[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 126: 740–746.
- [64] GARBOCZI E J, BENTZ D P. Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials[J]. *J Mater Sci*, 1992, 27(8): 2083–2092.
- [65] LIU L, SUN W, YE G, et al. Estimation of the ionic diffusivity of virtual cement paste by random walk algorithm[J]. *Constr Build Mater*, 2012, 28(1): 405–413.
- [66] LIU L, CHEN H S, SUN W, et al. Microstructure-based modeling of the diffusivity of cement paste with micro-cracks[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 38(2): 1107–1116.

- [67] ZHANG M Z, YE G, BREUGEL K V. Modeling of ionic diffusivity in non-saturated cement-based materials using lattice Boltzmann method[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(11): 1524–1533.
- [68] PATEL R A, PERKO J, JACQUES D, et al. Effective diffusivity of cement pastes from virtual microstructures: Role of gel porosity and capillary pore percolation[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 165: 833–845.
- [69] LIU L, TAO G H, CHEN H S, et al. Shape effect of cement particles on the ionic diffusivity of hardened cement paste—a three-dimensional numerical investigation[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 250: 118736.
- [70] LIU C, QIAN C, QIAN R S, et al. Numerical prediction of effective diffusivity in hardened cement paste between aggregates using different shapes of cement powder[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 223: 806–816.
- [71] LI X S, SHUI Z H, GAO X, et al. Hydration implanted reactive transport modelling in saturated cement-based materials[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 275: 122185.
- [72] FENG G L, LI L Y, KIM B, et al. Multiphase modelling of ionic transport in cementitious materials with surface charges[J]. *Comp Mater Sci*, 2016, 111: 339–349.
- [73] 张林松, 左晓宝, 汤玉娟, 等. 水泥净浆中氯离子和钙离子耦合传输模型及数值模拟[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(2): 184–191.
ZHANG Linsong, ZUO Xiaobao, TANG Yujuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(2): 184–191.
- [74] ZHANG M Z, JIVKOV A P. Micromechanical modelling of deformation and fracture of hydrating cement paste using X-ray computed tomography characterisation[J]. *Compos Pt B-Eng*, 2016, 88: 64–72.
- [75] 吴彰钰, 张锦华, 余红发, 等. 基于三维随机细观模型的珊瑚混凝土力学性能模拟[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(11): 2518–2528.
WU Zhangyu, ZHANG Jinhua, YU Hongfa, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(11): 2518–2528.