

硬化水泥浆体微米孔内氯化钠结晶压力作用数值模拟

张 泽, 杨进波, 张 宇

(山东农业大学水利土木工程学院, 山东 泰安 271018)

摘 要: 干湿循环盐结晶破坏是以水泥基材料为代表的多孔材料劣化的主要问题之一。过饱和结晶压力假说仅说明结晶压力是造成水泥基材料破坏的主要原因, 但对结晶过程中结晶压力的作用机理并没有做出解释。基于有限元法建立了 NaCl 结晶过程模型, 通过改变孔隙和晶体的轴比, 研究了微米孔几何尺寸和晶体几何尺寸对硬化水泥浆体第一主应力的影响。模拟结果表明: 结晶压力引起的硬化水泥浆体内最大拉应力约为晶体表面结晶压力的 3 倍; 硬化水泥浆体内部最大拉应力主要与孔隙轴比、填充度及结晶压力有关; 结晶压力引起拉应力集中是造成硬化水泥浆体破坏的直接原因, NaCl 晶体不会先于硬化水泥浆体破坏。

关键词: 盐结晶; 硬化水泥浆体; 结晶压力; 最大拉应力

中图分类号: TQ172.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)02-0313-12

网络出版时间: 2024-08-29



广泛存在于自然界中的多孔材料, 常常会受到自然环境中各种物理和化学降解作用的影响^[1-2]。例如盐侵蚀、冻融、碳化和风化作用等。其中, 盐结晶在多孔材料物理风化过程中发挥着重要作用, 被普遍认为是影响材料耐久性的主要问题之一^[3-7], 大部分多孔材料的风化损伤都与盐结晶有关^[8-11]。在自然界中, 盐类广泛存在于地下水、湖泊、江河和海水之中。对于砖、石和水泥基材料等多孔材料, 盐通过扩散、渗透和毛细作用等方式进入孔隙。在一定环境条件下, 盐溶液浓度达到过饱和, 盐结晶析出。盐结晶对多孔材料产生一定的结晶压力, 当结晶对多孔材料产生的结晶压力作用超过材料的承载能力时, 材料就会发生破坏。Coussy^[12]指出, 盐溶液的渗透过程和结晶过程是无法避免的。因此, 探究盐在孔隙中的结晶过程与作用机理, 对于建筑工程、历史建筑保护工程、交通工程、地下和岩土工程等领域的材料耐久性研究具有重要价值, 对提升历史建筑和基础设施防灾减灾能力, 合理预测结构服役寿命具有重要意义。

1939 年, Correns 等^[13]首先提出结晶压力的计

算公式, 如式(1)所示:

$$P = \frac{RT}{V} \ln S \quad (1)$$

其中: P 为结晶压力, MPa; R 为气体常数, J/(mol·K); T 为绝对温度, K; V 为摩尔体积, m³/mol; S 为溶液的过饱和度。过饱和和结晶压力假说^[14-15]认为晶体对孔隙表面施加的结晶压力是造成水泥基材料破坏的主要原因。但是, 该假说仍存在缺陷。Naillon 等^[16]通过试验并结合有限元方法计算出 NaCl 蒸发结晶产生的实际结晶压力约为 0.46 MPa, 远低于混凝土的抗拉强度。为探究结晶压力作用下水泥基材料损伤的原因, Yue 等^[17]通过盐结晶试验发现结晶压力与多孔材料孔隙内盐的质量有关。Li 等^[18]通过试验发现孔隙结构会对水泥基材料的盐结晶损伤产生影响。由于盐蒸发结晶试验具有挑战性, 一些学者尝试使用有限元方法模拟水泥基材料结晶破坏过程。Yin 等^[19]通过有限元法研究了硫酸盐侵蚀下水泥基材料的动力响应, 指出结晶压力作用下水泥基材料局部产生了膨胀应变。Hain 等^[20]模拟了水泥基材料的冻蚀过程, 发现冷冻过程中孔隙水体积膨胀, 使孔隙周围出现了

收稿日期: 2024-04-14。 修订日期: 2024-06-18。

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2023ME039, ZR2021MA067)。

第一作者: 张 泽(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 杨进波(1978—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-04-14. Revised date: 2024-06-18.

First author: ZHANG Ze (2000—), male, Master candidate.

E-mail: 2022110711@sdau.edu.cn

Correspondent author: YANG Jinbo (1978—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yangjinbo@tsinghua.org.cn

拉应力,造成水泥基材料内部出现微损伤。通过模拟结果可以看出,有限元方法能够得到水泥基材料的应力分布,这有助于理解水泥基材料的损伤行为。综上所述可知,在盐结晶过程中,结晶压力的作用机理尚不清晰,微观试验不易实现,采用有限元方法,有助于进一步深入理解。目前主要有以下问题:1) 结晶压力引起的水泥基材料内部应力分布规律;2) 孔隙尺寸对水泥基材料内部最大拉应力的影响;3) 晶体几何尺寸对水泥基材料内部最大拉应力的影响;4) 结晶压力对水泥基材料内部最大拉应力的影响。

本工作基于有限元方法建立了氯化钠(NaCl)在水泥基材料微米孔内结晶过程模型,研究了微米孔内 NaCl 结晶压力引起的硬化水泥浆体第一主应力的分布和变化规律。模型设计采用了 3 种轴比的孔隙和 2 种轴比的晶体,探究了孔隙及晶体几何尺寸对硬化水泥浆体第一主应力的影响,分析了盐结晶作用下水泥基材料的损伤机制。对于深入理解盐在多孔材料孔隙中的结晶过程,提升水泥基材料抵抗

盐结晶破坏能力具有理论意义。

1 微米孔内 NaCl 结晶过程分析

结合晶体结晶理论的相关研究^[21–23],提出了微米孔内 NaCl 晶体结晶过程简化模型,如图 1 所示。微米孔内 NaCl 晶体结晶过程分为 3 个阶段。第 1 阶段为成核阶段。盐浓度逐渐提升达到过饱和状态,溶液中溶质分子在化学势的驱动下开始积聚,形成无序团簇,再经过结构重构形成晶核。第 2 阶段为自由结晶阶段。当晶核产生后,若盐溶液仍为过饱和状态,晶核将继续吸附溶液中的溶质分子,逐渐生长并形成晶体。此时,晶体体积较小,结晶过程不会受到孔壁限制。第 3 阶段为结晶受限阶段。当晶体结晶生长至一定程度,晶体会接触孔壁,接触部位的晶体结晶过程受到孔壁限制,未接触孔壁的自由晶面将继续结晶。结晶过程持续的时间与环境的温度、湿度、压力等条件相关^[16, 24],本模型只考虑了结晶过程的静态状态。

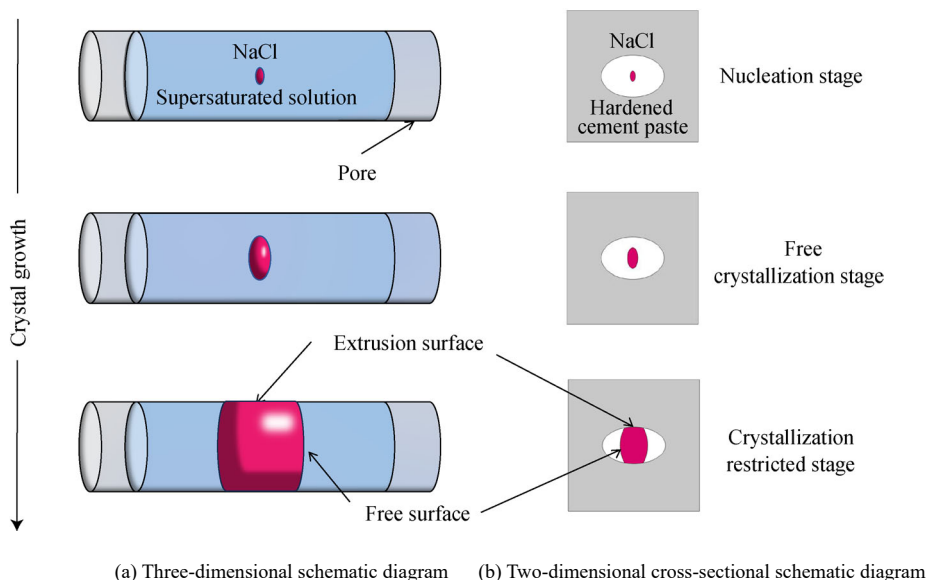


图 1 微米孔内 NaCl 晶体结晶过程模型

Fig. 1 Crystallization process model of NaCl crystal in micro pore

2 硬化水泥浆体微米孔内 NaCl 结晶过程有限元模拟

2.1 硬化水泥浆体微孔与 NaCl 晶体有限元模型建立

采用 COMSOL Multiphysics 6.0 软件,建立硬化水泥浆体微孔和 NaCl 晶体二维有限元模型,考察孔隙中部二维截面处应力分布,如图 2 所示。水泥基材料作为一种多孔材料,其孔隙内部是盐结晶过程发生的主要部位。由于水泥基材料内部水化反应复杂,导致产生的孔隙形状复杂多样。Yu 等^[25]

基于 CT 成像技术,采集并分析了混凝土孔隙的二维和三维图像,发现大部分孔隙呈椭圆形,且椭圆形孔隙的长轴与短轴之比介于 1~6 之间。高志涵等^[26]的试验结果也表明水泥基材料大部分孔隙的形状是椭圆形。因此,硬化水泥浆体微孔模型中孔隙形状采用椭圆形。硬化水泥浆体微孔模型如图 2a 所示。基于圣维南原理,晶体结晶过程中晶体挤压水泥基材料产生的应力应变集中在孔隙受挤压面附近很小的区域内,远处的应力应变趋近于零。因此将模型尺寸设置为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 。Naillon 等^[16]通过微米管蒸

发试验, 观察到 NaCl 晶体蒸发结晶时的形状变化, 发现 NaCl 晶体结晶时晶体形状为不规则曲面, 近似为椭圆形。因此, NaCl 晶体模型中晶体形状采用椭圆形。NaCl 晶体模型如图 2b 所示。为描述椭圆形的孔隙和晶体形态, 本工作引入轴比, 定义为椭圆形孔隙或晶体水平方向最大宽度与竖直方向最大宽度的比值, 如式(2)所示。

$$A = \frac{L}{W} \quad (2)$$

其中: A 为椭圆形孔隙或晶体的轴比; L 为椭圆形孔隙或晶体水平方向最大长度, μm ; W 为椭圆形孔隙或晶体竖直方向最大宽度, μm 。

有限元模型采用自由三角形单元进行网格划分。硬化水泥浆体微孔模型网格单元尺寸选择超细化, 网格划分完成后共包含 6954 个域单元和 268 个边界单元, 平均网格单元质量为 0.92; NaCl 晶体模型网格单元尺寸选择极细化, 网格划分完成后共包含 2048 个域单元和 500 个边界单元, 平均单元质量为 0.92。

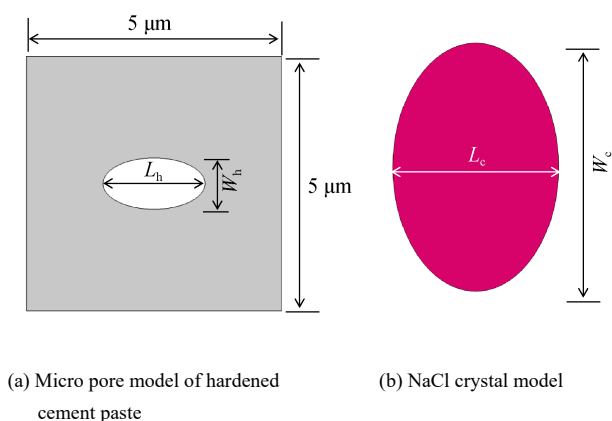


图 2 有限元模型
Fig. 2 Finite element model

2.2 硬化水泥浆体微米孔内 NaCl 结晶过程模型

将 NaCl 晶体模型水平放入硬化水泥浆体微孔模型中, 得到硬化水泥浆体微米孔内 NaCl 结晶过程模型, 模型建立过程如图 3 所示。为了准确区分 NaCl 晶体结晶过程, 引入二维空间填充度, 定义具体为结晶过程中晶体截面面积与孔隙截面面积的比值, 如式(3)所示:

$$I = \frac{S_c}{S_p} \quad (3)$$

其中: I 是二维空间填充度; S_c 为孔隙中的晶体截面面积, μm^2 ; S_p 为孔隙截面面积 μm^2 。

硬化水泥浆体微米孔内 NaCl 结晶过程模型建立分为 3 步。第 1 步, 确定晶体的几何属性。NaCl 晶体结晶过程中, 晶体受到孔壁约束, 晶体的几何属性时刻变化。为确定晶体的几何属性, 通过填充度控制 NaCl 结晶过程模型中晶体的尺寸变化, 得到无孔壁约束状态的晶体, 再利用布尔操作获得孔隙限制状态的晶体。第 2 步, 拆分模型。将 NaCl 结晶过程模型拆分为硬化水泥浆体微孔模型和 NaCl 晶体模型 2 个部分。设定材料属性, 硬化水泥浆体的弹性模量为 25 GPa^[27], 泊松比为 0.25^[28], 密度为 1950 kg/m³, 抗拉强度为 2.67 MPa^[29], 抗压强度为 35 MPa^[30]; NaCl 的杨氏模量为 25.2 GPa, 泊松比为 0.37, 密度为 2160 kg/m³, 抗拉强度为 1.5 MPa^[31], 抗压强度为 34.7 MPa^[31]。第 3 步, 施加结晶压力。结晶过程中 NaCl 晶体和硬化水泥浆体通过相互作用力来对彼此产生影响。故建模时通过对接面施加结晶压力来等效彼此间产生的力的作用。对硬化水泥浆体微孔模型和 NaCl 晶体模型中晶体与孔壁接触部位施加结晶压力, 得到硬化水泥浆体和 NaCl 晶体的应力分布图。

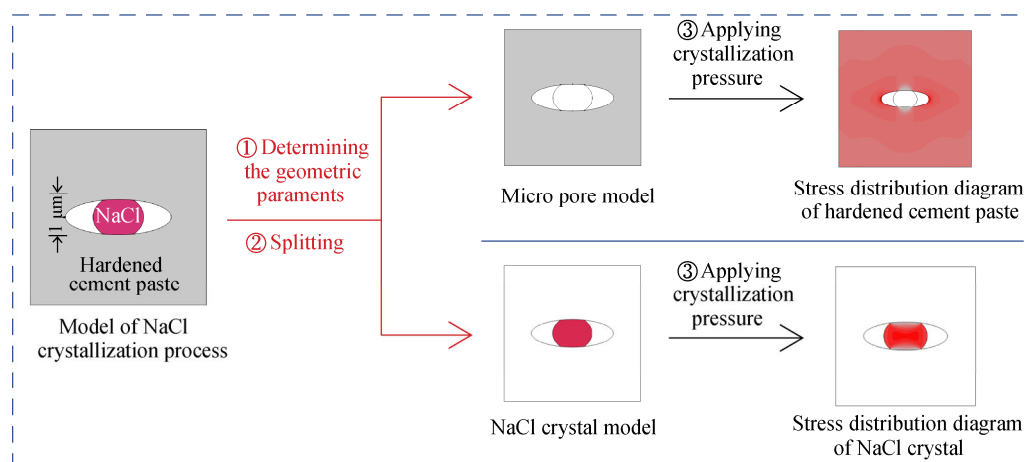


图 3 微米孔内 NaCl 结晶过程模型建模过程

Fig. 3 NaCl crystallization process modeling in micro pore

2.3 结晶过程模型边界条件

硬化水泥浆体微孔模型边界采用固定约束,接触晶体的孔边界施加法向荷载,荷载值为 0.46 MPa ^[16],其余孔边界为自由边界;NaCl 晶体模型接触孔壁的晶体边界施加法向荷载,荷载值为 0.46 MPa ,其余晶体边界为自由边界。

2.4 结晶过程模型参数设计

水泥基材料破坏主要是受拉破坏。第一主应力作为单元体内满足平面中只有正应力且剪应力为零的 3 个相互正交平面内的最大应力(第一主应力是正值代表拉应力,反之代表压应力),可以反映出水泥基材料的最大拉应力。鉴于此,使用第一主应力来描述硬化水泥浆体和盐晶体的应力情况。为研究孔隙及晶体尺寸对水泥基材料第一主应力的影响,硬化水泥浆体微米孔内 NaCl 结晶过程模型设计了 6 组参数,每组参数代表 1 个模型。其中 3 个模型控制晶体轴比(A_c)为 0.2,孔隙轴比(A_h)分别为 2.0、2.4 和 3.0;另外 3 个模型控制晶体轴比为 1.2,孔隙轴比分别为 2.0、2.4 和 3.0。具体模型尺寸参数见表 1。以模型 M2.0-0.2 为例说明编号规则,其代表孔隙轴比为 2.0,晶体轴比为 0.2 的模型。

表 1 孔隙和晶体模型尺寸参数

Table 1 Pore and crystal model geometric parameters

Model No.	$L_h/\mu\text{m}$	$W_h/\mu\text{m}$	$L_c/\mu\text{m}$	$W_c/\mu\text{m}$
M2.0-0.2	2.0	1.0	2.0	10.0
M2.4-0.2	2.4	1.0	2.4	12.0
M3.0-0.2	3.0	1.0	3.0	15.0
M2.0-1.2	2.0	1.0	2.0	1.7
M2.4-1.2	2.4	1.0	2.4	2.0
M3.0-1.2	3.0	1.0	3.0	2.5

L_h is the maximum length of a pore in the horizontal direction. W_h is the maximum width of the pore in the vertical direction. L_c is the maximum length of a crystal in the horizontal direction. W_c is the maximum width of the crystal in the vertical direction.

3 有限元模拟试验结果

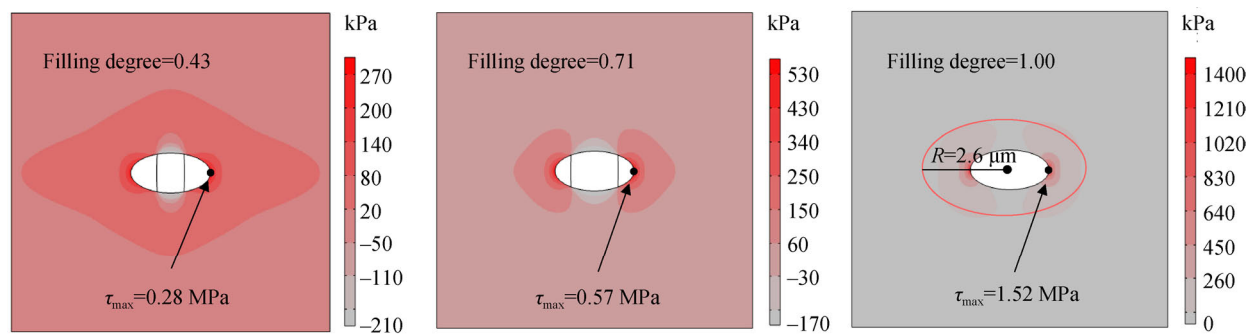
为研究结晶压力引起的水泥基材料内部及 NaCl 晶体应力分布规律,选择了结晶过程中典型结晶过程点(结晶受限阶段完成 1/3、2/3 和完全填充 3 个过程点),绘制了结晶过程中硬化水泥浆体和 NaCl 晶体第一主应力分布图,6 个模型的第一主应力分布图如图 4~图 9 所示。

图 4 为 M2.0-0.2 模型硬化水泥浆体和 NaCl 晶体第一主应力分布图。图 4a 是硬化水泥浆体的第一主应力分布图。可以看出,当填充度 I 为 0.43、0.71

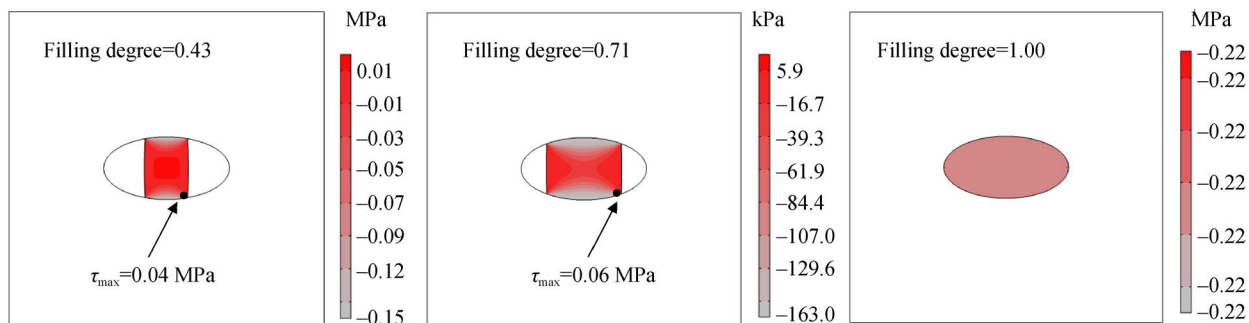
和 1.00 时, M2.0-0.2 模型硬化水泥浆体均出现了受拉区域。当填充度为 0.43 时,硬化水泥浆体拉应力区域分布广泛,最大拉应力为 0.28 MPa ,出现在孔隙长轴端部顶点处;当填充度为 0.71 时,硬化水泥浆体拉应力区域分布广泛,最大拉应力为 0.57 MPa ,出现在孔隙长轴端部顶点处;当填充度为 1.00 时,硬化水泥浆体拉应力区域分布在孔隙径向 $1.6 \mu\text{m}$ 内,最大拉应力为 1.52 MPa ,出现在孔隙长轴端部顶点处。结晶过程中的最大拉应力为结晶压力的 3.3 倍。图 4b 是 NaCl 晶体的第一主应力分布图。可以看出,结晶过程中 NaCl 晶体以受压为主,受到的拉应力很小。

图 5 为 M2.0-1.2 模型硬化水泥浆体和 NaCl 晶体第一主应力分布图。图 5a 是硬化水泥浆体的第一主应力分布图。可以看出,当填充度 I 为 0.70、0.85 和 1.00 时, M2.0-1.2 模型硬化水泥浆体均出现了受拉区域。当填充度为 0.70 时,硬化水泥浆体拉应力区域分布广泛,最大拉应力为 0.30 MPa ,出现在孔隙长轴端部顶点处;当填充度为 0.85 时,硬化水泥浆体拉应力区域分布广泛,最大拉应力为 0.61 MPa ,出现在孔隙长轴端部顶点处;当填充度为 1.00 时,硬化水泥浆体拉应力区域分布在孔隙径向 $1.6 \mu\text{m}$ 内,最大拉应力为 1.45 MPa ,出现在孔隙长轴端部顶点处。结晶过程中的最大拉应力为结晶压力的 3.2 倍。图 5b 是 NaCl 晶体的第一主应力分布图。可以看出,结晶过程中 NaCl 晶体以受压为主,受到的拉应力很小。

图 6 为 M2.4-0.2 模型硬化水泥浆体和 NaCl 晶体第一主应力分布图。图 6a 是硬化水泥浆体的第一主应力分布图。可以看出,当填充度 I 为 0.41、0.70 和 1.00 时, M2.4-0.2 模型硬化水泥浆体均出现了受拉区域。当填充度为 0.41 时,硬化水泥浆体拉应力区域分布广泛,最大拉应力为 0.30 MPa ,出现在孔隙长轴端部顶点处;当填充度为 0.70 时,硬化水泥浆体拉应力区域分布广泛,最大拉应力为 0.61 MPa ,出现在孔隙长轴端部顶点处;当填充度为 1.00 时,硬化水泥浆体拉应力区域分布在孔隙径向 $1.7 \mu\text{m}$ 内,最大拉应力为 1.73 MPa ,出现在孔隙长轴端部顶点处。结晶过程中的最大拉应力为结晶压力的 3.8 倍。图 6b 是 NaCl 晶体的第一主应力分布图。可以看出,结晶过程中 NaCl 晶体以受压为主,受到的拉应力很小。



(a) Hardened cement paste first principal stress distribution diagram

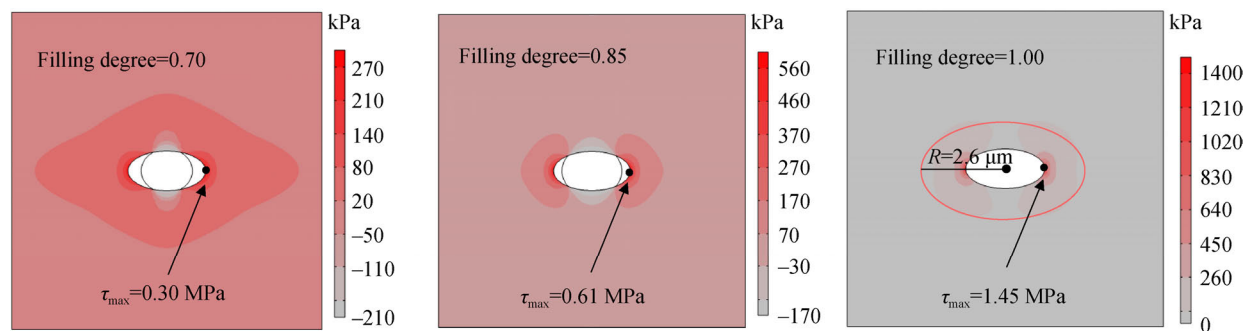


(b) Restricted NaCl crystal first principal stress distribution diagram

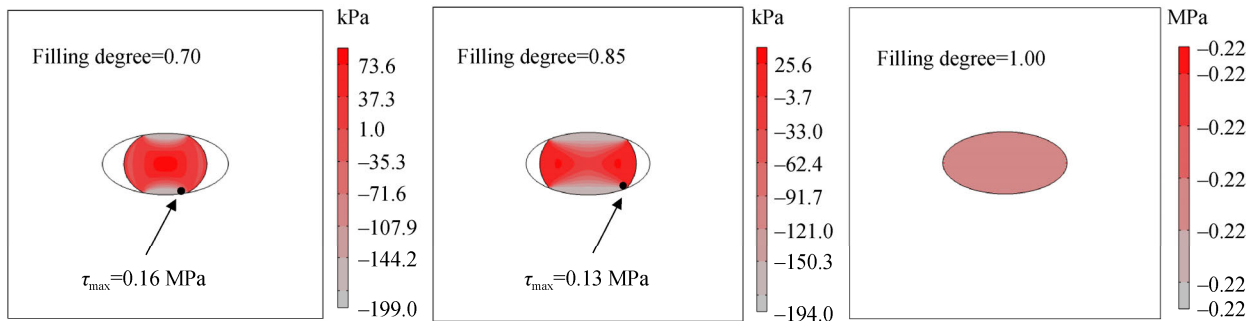
$\tau_{\max}$ is the maximum first principal stress.

图 4 M2.0-0.2 模型第一主应力分布图

Fig. 4 M2.0-0.2 model first principal stress distribution diagram



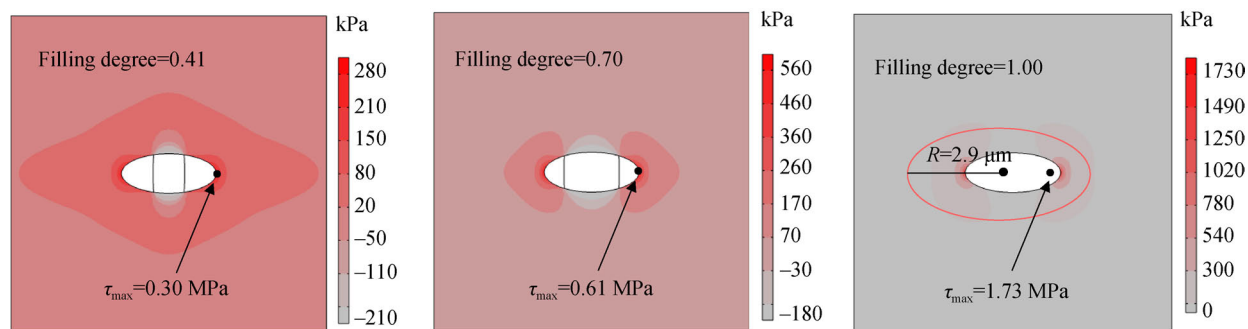
(a) Hardened cement paste first principal stress distribution diagram



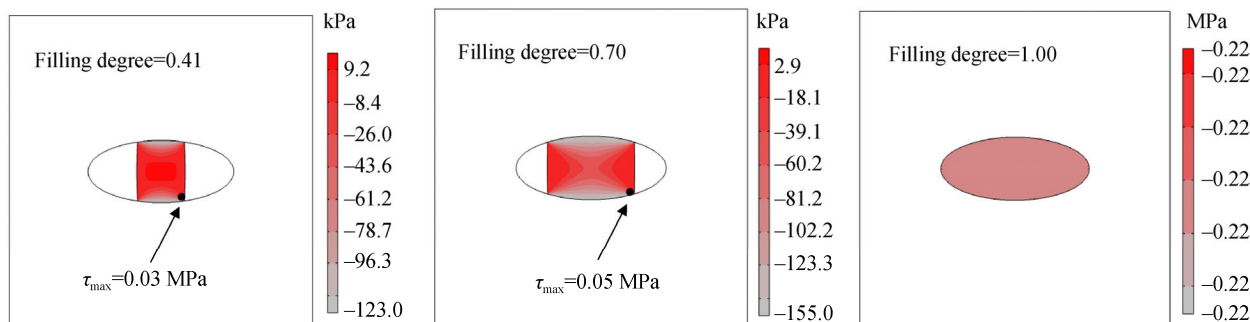
(b) Restricted NaCl crystal first principal stress distribution diagram

图 5 M2.0-1.2 模型第一主应力分布图

Fig. 5 M2.0-1.2 model first principal stress distribution diagram



(a) Hardened cement paste first principal stress distribution diagram



(b) Restricted NaCl crystal first principal stress distribution diagram

图 6 M2.4-0.2 模型第一主应力分布图

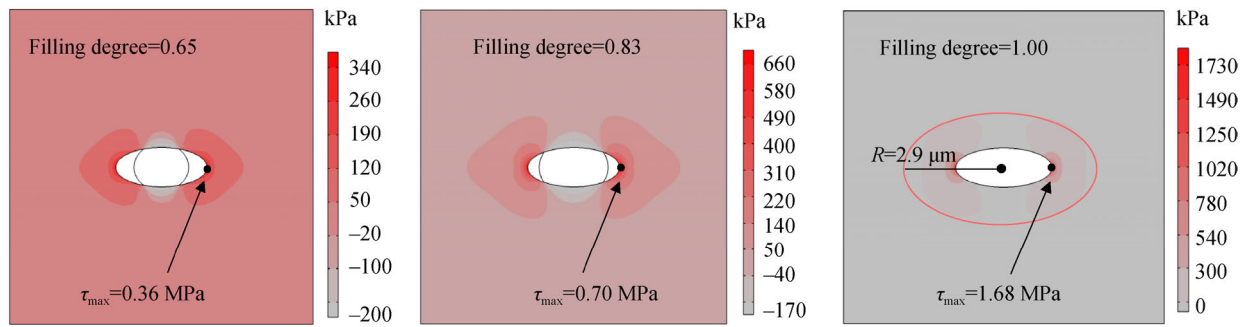
图 6 M2.4-0.2 model first principal stress distribution diagram

图 7 为 M2.4-1.2 模型硬化水泥浆体和 NaCl 晶体第一主应力分布图。图 7a 是硬化水泥浆体的第一主应力分布图。可以看出，当填充度 I 为 0.65、0.83 和 1.00 时，M2.4-1.2 模型硬化水泥浆体均出现了受拉区域。当填充度为 0.65 时，硬化水泥浆体拉应力区域分布广泛，最大拉应力为 0.36 MPa，出现在孔隙长轴端部顶点处；当填充度为 0.83 时，硬化水泥浆体拉应力区域分布广泛，最大拉应力为 0.70 MPa，出现在孔隙长轴端部顶点处；当填充度为 1.00 时，硬化水泥浆体拉应力区域分布在孔隙径向 1.7 μm 内，最大拉应力为 1.68 MPa，出现在孔隙长轴端部顶点处。结晶过程中的最大拉应力为结晶压力的 3.7 倍。图 7b 是 NaCl 晶体的第一主应力分布图。可以看出，结晶过程中 NaCl 晶体以受压为主，受到的拉应力很小。

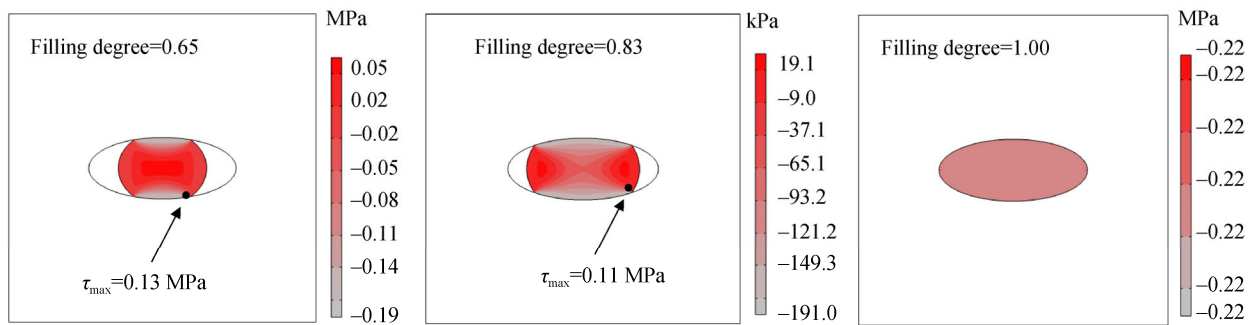
图 8 为 M3.0-0.2 模型硬化水泥浆体和 NaCl 晶体第一主应力分布图。图 8a 是硬化水泥浆体的第一主应力分布图。可以看出，当填充度 I 为 0.45、0.75 和 1.00 时，M3.0-0.2 模型硬化水泥浆体均出现了受拉区域。当填充度为 0.45 时，硬化水泥浆体拉应力区域分布广泛，最大拉应力为 0.37 MPa，出现在孔隙长轴端部顶点处；当填充度为 0.75 时，硬化水泥浆体拉应力区域分布广泛，最大拉应力为 0.74 MPa，

出现在孔隙长轴端部顶点处；当填充度为 1.00 时，硬化水泥浆体拉应力区域分布在孔隙径向 2.0 μm 内，最大拉应力为 2.04 MPa，出现在孔隙长轴端部顶点处。结晶过程中的最大拉应力为结晶压力的 4.4 倍。图 8b 是 NaCl 晶体的第一主应力分布图。可以看出，结晶过程中 NaCl 晶体以受压为主，受到的拉应力很小。

图 9 为 M3.0-1.2 模型硬化水泥浆体和 NaCl 晶体第一主应力分布图。图 9a 是硬化水泥浆体的第一主应力分布图。可以看出，当填充度 I 为 0.58、0.81 和 1.00 时，M3.0-1.2 模型硬化水泥浆体均出现了受拉区域。当填充度为 0.58 时，硬化水泥浆体拉应力区域分布广泛，最大拉应力为 0.38 MPa，出现在孔隙长轴端部顶点处；当填充度为 0.81 时，硬化水泥浆体拉应力区域分布广泛，最大拉应力为 0.78 MPa，出现在孔隙长轴端部顶点处；当填充度为 1.00 时，硬化水泥浆体拉应力区域分布在孔隙径向 2.0 μm 内，最大拉应力为 1.99 MPa，出现在孔隙长轴端部顶点处。结晶过程中的最大拉应力为结晶压力的 4.3 倍。图 9b 是 NaCl 晶体的第一主应力分布图。可以看出，结晶过程中 NaCl 晶体以受压为主，受到的拉应力很小。



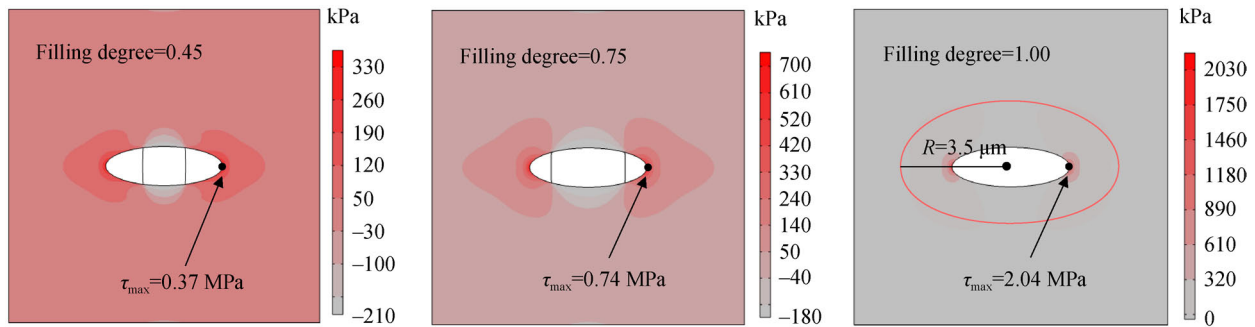
(a) Hardened cement paste first principal stress distribution diagram



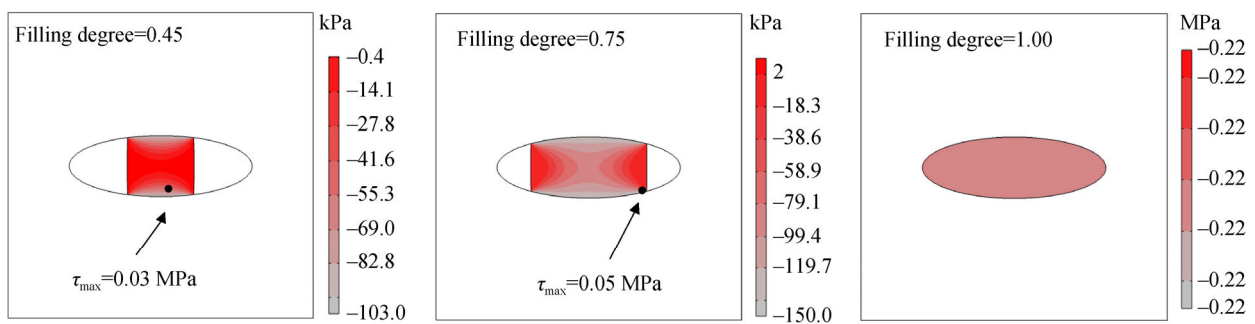
(b) Restricted NaCl crystal first principal stress distribution diagram

图 7 M2.4-1.2 模型第一主应力分布图

Fig. 7 M2.4-1.2 model first principal stress distribution diagram



(a) Hardened cement paste first principal stress distribution diagram



(b) Restricted NaCl crystal first principal stress distribution diagram

图 8 M3.0-0.2 模型第一主应力分布图

Fig. 8 M3.0-0.2 model first principal stress distribution diagram

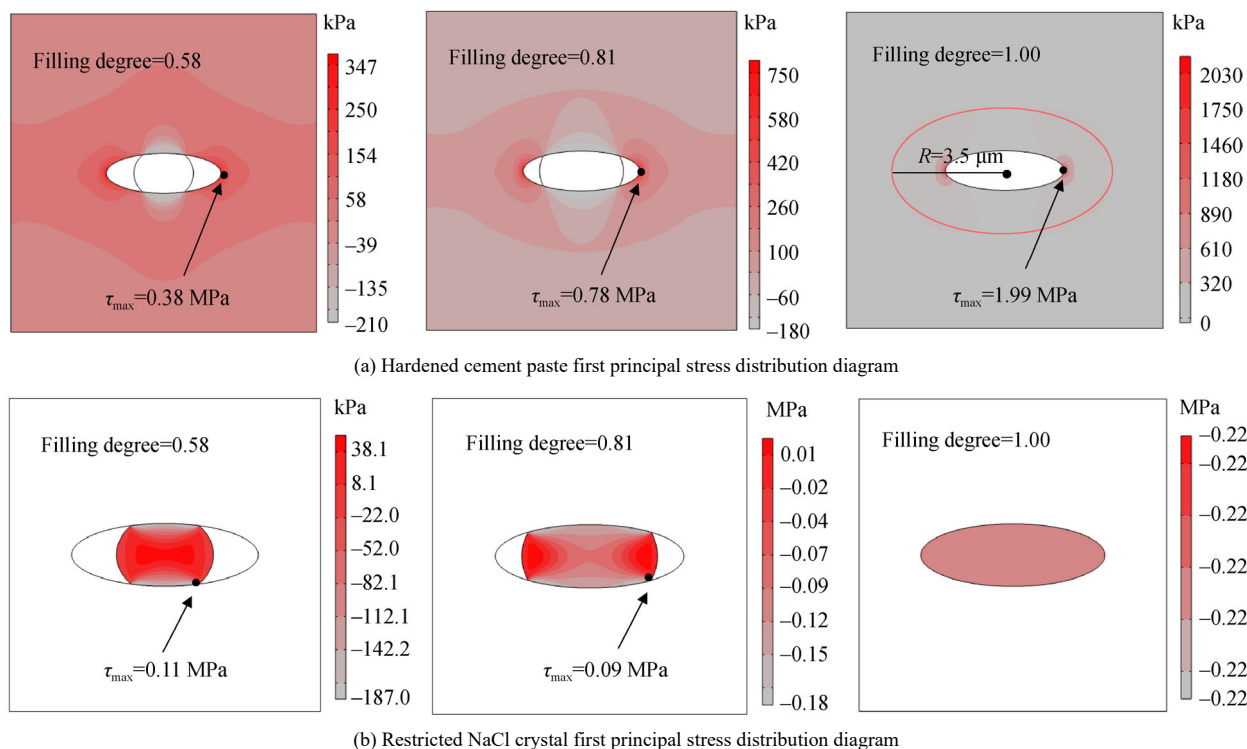


图9 M3.0-1.2模型第一主应力分布图

Fig. 9 M3.0-1.2 model first principal stress distribution diagram

综上可得,硬化水泥浆体微米孔内NaCl结晶过程中,硬化水泥浆体以受拉为主,拉应力区域分布在孔隙径向 $2\mu\text{m}$ 内,结晶过程中最大拉应力约为结晶压力的3倍,出现在孔隙长轴端部顶点处,而NaCl晶体以受压为主,受到的拉应力很小,不会先于硬化水泥浆体破坏。

4 模拟试验结果讨论

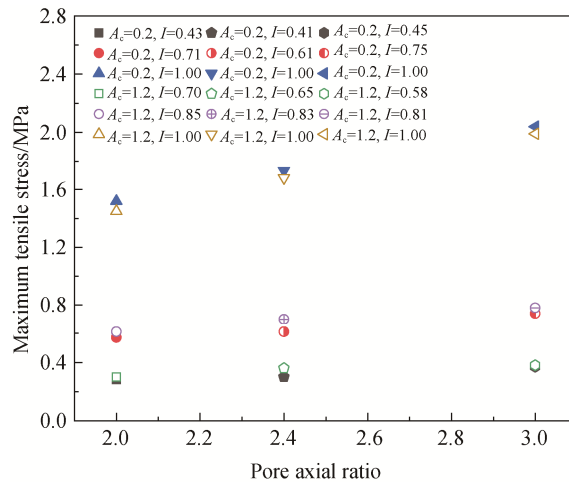
4.1 孔隙尺寸对最大拉应力的影响

为探究孔隙尺寸对水泥基材料内部最大拉应力的影响,将相同轴比的晶体在相同结晶过程点时的硬化水泥浆体内部最大拉应力与其孔隙尺寸进行比较,结果如图10所示。由图10可以看出,结晶过程中硬化水泥浆体内部最大拉应力随着孔隙轴比的增大而增大。这是由于孔隙轴比越大,孔隙开口空间越大,孔口处越尖锐,应力集中现象越严重。说明孔隙尺寸是影响水泥基材料内部最大拉应力的因素之一。

4.2 晶体尺寸对最大拉应力的影响

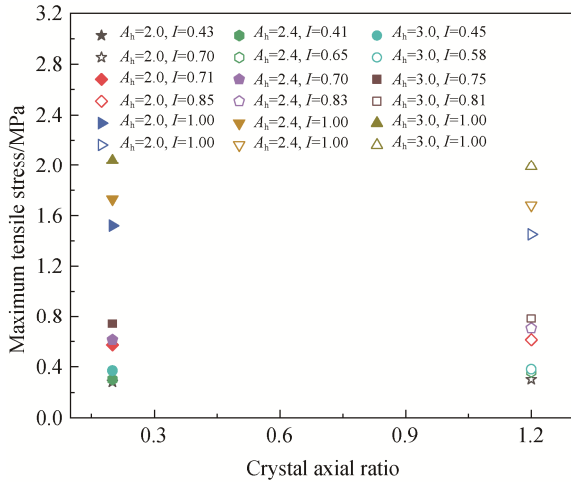
为探究晶体尺寸对水泥基材料内部最大拉应力的影响,将结晶受限阶段相同孔隙轴比下的硬化水泥浆体内部最大拉应力与其晶体轴比进行比较,结果如图11所示。由图11可以看出,晶体轴比对结晶过程硬化水泥浆体内部最大拉应力的影响并不明

显。这是由于晶体是通过与孔壁挤压来对孔壁产生力的作用,而晶体尺寸仅会影响挤压面随填充度的增长速度。这一发现与Steiger^[32]报道的结果不同,在他们的研究中,材料的破坏程度随着晶体尺寸的增加而增加,这主要是他们的研究没有考虑到晶体尺寸的增加是由于吸收了周围的溶质分子,这会降低晶体附近的过饱和度,导致晶体产生的结晶压力减小。说明晶体尺寸不会对水泥基材料内部最大拉应力产生明显影响。



A_c is the crystal axial ratio. I is the filling degree.

图10 孔隙尺寸对硬化水泥浆体内部最大拉应力的影响
Fig. 10 Effect of pore dimensions on the maximum tensile stress inside hardened cement paste



A_h is the pore axial ratio.

图 11 晶体尺寸对硬化水泥浆体内部最大拉应力的影响
Fig. 11 Effect of crystal dimensions on the maximum tensile stress inside hardened cement paste

4.3 结晶压力对最大拉应力的影响

为探究结晶压力对水泥基材料内部最大拉应力的影响, 又设置了 2 个结晶压力, 结晶压力值分别为 0.92、1.38 MPa, 重复上述模拟过程, 建立了 12 个硬化水泥浆体微米孔内 NaCl 结晶过程模型, 得到不同结晶压力下结晶过程中水泥基材料内部的最大拉应力。将结晶受限阶段相同孔隙和晶体轴比下的硬化水泥浆体内部最大拉应力与其结晶压力进行比较, 结果如图 12 所示。由图 12 可以看出, 结晶过程中硬化水泥浆体内部最大拉应力随着结晶压力的增大而增大。这是由于结晶压力越大, 孔壁受到的力的作用越大。说明结晶压力是影响水泥基材料内部最大拉应力的因素之一。

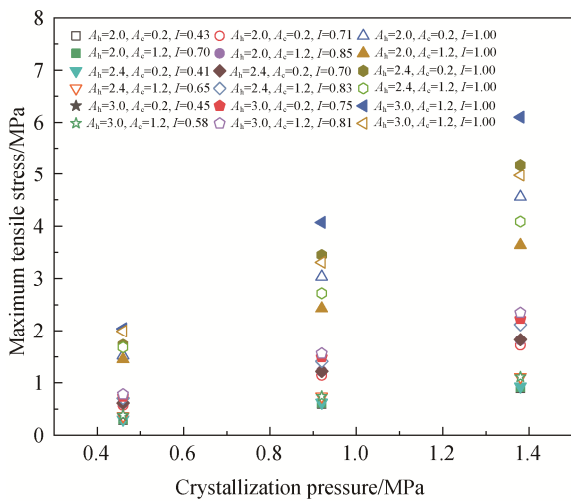


图 12 结晶压力对硬化水泥浆体内部最大拉应力的影响
Fig. 12 Effect of crystallization pressure on the maximum tensile stress inside hardened cement paste

4.4 填充度对最大拉应力的影响

为探究水泥基材料内部最大拉应力随填充度的变化规律, 将结晶受限阶段硬化水泥浆体内部最大拉应力与其填充度进行拟合, 拟合结果如图 13 所示。由图 13 可以看出, 硬化水泥浆体内部最大拉应力随着填充度的增加而增大, 且拉应力在结晶受限阶段前期增长缓慢, 后期迅速提升。拟合曲线为 $y=1.4I^{6.5}+0.3$, R^2 为 0.93。由于随着填充度增大, 晶体与孔壁的接触面积增大, 晶体对孔壁产生的力的作用增大; 而当填充度较小时, 晶体与孔壁的接触面较小, 晶体对材料产生的力的作用较小, 应力集中现象并不明显。说明填充度是影响水泥基材料内部最大拉应力的因素之一。

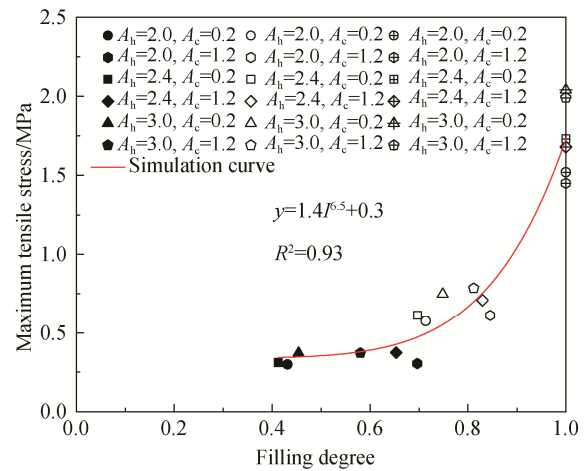


图 13 填充度对硬化水泥浆体内部最大拉应力的影响
Fig. 13 Effect of filling degree on the maximum tensile stress inside hardened cement paste

4.5 硬化水泥浆体内部最大拉应力的计算

由上述结果讨论可知, 孔隙轴比、结晶压力和填充度是对水泥基材料内部最大拉应力产生影响的主要因素。为探究主要因素作用对不同结晶时刻的水泥基材料内部最大拉应力的影响, 将各模型不同结晶时刻硬化水泥浆体内部最大拉应力与其孔隙轴比、结晶压力和填充度进行拟合。公式拟合时将不同结晶时刻水泥基材料内部最大拉应力构造成为以填充度 I 、结晶压力 P 和孔隙轴比 A_h 为自变量的函数, 引入 a 、 b 、 c 、 d 、 e 共 5 个未知系数, 拟合公式如式(4):

$$F = aI^b + cP + dA_h + e \quad (4)$$

其中: F 为水泥基材料内部最大拉应力, MPa; a 、 b 、 c 、 d 、 e 为 5 个未知的系数。

利用 Origin 软件多自变量多参数曲线拟合功能对公式进行拟合, 拟合回归相关性分析结果表 2 所示。由表 2 可知, 系数 a 、 b 、 c 、 d 、 e 的值分别为

2.58、5.71、1.82、0.53、−2.36，误差在 8%~34%之间， R^2 为 0.86。说明水泥基材料内部最大拉应力计

算公式 $F=2.58I^{5.71}+1.82P+0.53A_h-2.36$ 具有较高的可靠度。

表 2 拟合回归相关性分析结果

Table 2 Fitting regression correlation analysis results

a		b		c		d		e		Statistics	
Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Squares	Adjusted R^2
2.58	0.21	5.71	1.30	1.82	0.19	0.53	0.18	−2.36	0.51	0.28	0.86

5 结论

基于有限元方法建立了微孔内 NaCl 结晶过程模型，研究了水泥基材料微米孔内 NaCl 晶体结晶过程中硬化水泥浆体内部第一主应力的分布和变化规律。主要结论如下：

1) 微米孔隙内盐结晶过程存在自由结晶和结晶受限阶段。结晶受限阶段产生的结晶压力是引起水泥基材料损伤的主要因素，而结晶压力引起的拉应力集中是造成硬化水泥浆体破坏的直接原因。结晶压力导致硬化水泥浆体内部出现的最大拉应力约为晶体表面结晶压力的 3 倍，出现在孔隙长轴端部顶点处。孔隙尖端处是结晶压力产生损伤的高风险点。NaCl 晶体不会先于硬化水泥浆体破坏。

2) 孔隙轴比 A_h 、填充度 I 和结晶压力 P 是影响结晶过程中水泥基材料内部最大拉应力的主要因素。结晶过程中水泥基材料内部最大拉应力随着孔隙轴比、填充度和结晶压力的增大而增大。

参考文献:

- [1] WEI Y M, CHAI J R, QIN Y, et al. Effect of fly ash on mechanical properties and microstructure of cellulose fiber-reinforced concrete under sulfate dry-wet cycle attack[J]. Constr Build Mater, 2021, 302: 124207.
- [2] XIONG Q X, TONG L Y, MEFTAH F, et al. Improved predictions of permeability properties in cement-based materials: A comparative study of pore size distribution-based models[J]. Constr Build Mater, 2024, 411: 133927.
- [3] MA H Y, GONG W, YU H F, et al. Durability of concrete subjected to dry-wet cycles in various types of salt lake brines[J]. Constr Build Mater, 2018, 193: 286–294.
- [4] YU Y G, GAO W, FENG Y, et al. On the competitive antagonism effect in combined chloride-sulfate attack: A numerical exploration[J]. Cem Concr Res, 2021, 144: 106406.
- [5] SCHERER G W. Stress from crystallization of salt[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(9): 1613–1624.
- [6] XIONG Q X, MEFTAH F. Determination on pore size distribution by a probabilistic porous network subjected to salt precipitation and dissolution[J]. Comput Mater Sci, 2021, 195: 110491.
- [7] TONG L Y, XIONG Q X, ZHANG Z D, et al. A novel lattice model to predict chloride diffusion coefficient of unsaturated cementitious

materials based on multi-typed pore structure characteristics[J]. Cem Concr Res, 2024, 176: 107351.

- [8] 王家滨, 车志豪, 侯泽宇, 等. 部分浸泡再生混凝土复合盐侵蚀微观特征与损伤演化[J]. 材料导报, 2024, 38:119.
WANG Jiabin, CHEN Zhihao, HOU Zeyu, et al. Mater Rep, 2024, 38:119.
- [9] 计浏, 刘清风. 硫-氯耦合侵蚀和钙溶蚀作用下混凝土中物质传输与反应机理的数值研究[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(5): 1486–1498.
JI Lie, LIU Qingfeng. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(5): 1486–1498.
- [10] RODRIGUEZ-NAVARRO C, DOEHN E, SEBASTIAN E. How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(10): 1527–1534.
- [11] XIONG Q X, TONG L Y, ZHANG Z D, et al. A new analytical method to predict permeability properties of cementitious mortars: The impacts of pore structure evolutions and relative humidity variations[J]. Cem Concr Compos, 2023, 137: 104912.
- [12] COUSSY O. Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt[J]. J Mech Phys Solids, 2006, 54(8): 1517–1547.
- [13] CORRENS C W, STEINBORN W. Experimente zur messung und erklärung der sogenannten kristallisationskraft[J]. Z Für Kristallogr Cryst Mater, 1939, 101(1–6): 117–133.
- [14] ESPINOSA-MARZAL R M, SCHERER G W. Advances in understanding damage by salt crystallization[J]. Acc Chem Res, 2010, 43(6): 897–905.
- [15] 于同旭, 张文彬, 纪爱玲, 等. 受限钠盐水溶液孔外结晶现象[J]. 物理学报, 2016, 65(8): 384–390.
YU Tongxu, ZHANG Wenbin, JI Ailing, et al. Acta Phys Sin, 2016, 65(8): 384–390.
- [16] NAILLON A, JOSEPH P, PRAT M. Ion transport and precipitation kinetics as key aspects of stress generation on pore walls induced by salt crystallization[J]. Phys Rev Lett, 2018, 120(3): 034502.
- [17] YUE J W, LI Y, LUO Z X, et al. Study on deterioration law and mechanism of gray brick due to salt crystallization[J]. Materials, 2022, 15(8): 2936.
- [18] LEE B Y, KURTIS K E. Effect of pore structure on salt crystallization damage of cement-based materials: Consideration of w/b and nanoparticle use[J]. Cem Concr Res, 2017, 98: 61–70.
- [19] YIN G J, LANG Y J, MIAO L, et al. Numerical simulation on the crystallization-induced mechanical response in hardened cement paste under external sulfate attack[J]. Ocean Eng, 2023, 276: 114314.
- [20] HAIN M, WRIGGERS P. Computational homogenization of micro-structural damage due to frost in hardened cement paste[J]. Finite Elem Anal Des, 2008, 44(5): 233–244.
- [21] THAULOW N, SAHU S. Mechanism of concrete deterioration due to salt crystallization[J]. Mater Charact, 2004, 53(2–4): 123–127.
- [22] ESPINOSA-MARZAL R M, SCHERER G W. Mechanisms of damage

- by salt[J]. *Geol Soc Lond Spec Publ*, 2010, 331(1): 61–77.
- [23] YANG J B, ZHAO G Q, YIN H, et al. Effects of C-S-H gel surface structure on sodium chloride evaporation crystallization in C-S-H gel nanopores with molecular dynamics analysis[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 639: 158159.
- [24] DESARNAUD J, DERLUYN H, CARMELIET J, et al. Metastability limit for the nucleation of NaCl crystals in confinement[J]. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5(5): 890–895.
- [25] YU F, SUN D Q, HU M J, et al. Study on the pores characteristics and permeability simulation of pervious concrete based on 2D/3D CT images[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 200: 687–702.
- [26] 高志涵, 陈波, 陈家林, 等. 基于 X-CT 的泡沫混凝土孔隙结构与导热性能[J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(7): 723–730.
- GAO Zhihan, CHEN Bo, CHEN Jialin, et al. *J Build Mater*, 2023, 26(7): 723–730.
- [27] 胡长明, 王玉洲, 马继明. 初凝后水泥浆体的弹性模量研究[J]. *西安建筑科技大学学报(自然科学版)*, 2012, 44(2): 177–182.
- HU Changming, WANG Yuzhou, MA Jiming. *J Xi'an Univ Archit Technol Nat Sci Ed*, 2012, 44(2): 177–182.
- [28] LIU H J, BU Y H, NAZARI A, et al. Low elastic modulus and expansive well cement system: The application of gypsum microsphere[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 106: 27–34.
- [29] CHEN S J, DUAN W H, LI Z J, et al. New approach for characterisation of mechanical properties of cement paste at micrometre scale[J]. *Mater Des*, 2015, 87: 992–995.
- [30] CHEN X D, WU S X, ZHOU J K. Experimental and modeling study of dynamic mechanical properties of cement paste, mortar and concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 47: 419–430.
- [31] FUENKAJORN K, PHUEAKPHUM D. Effects of cyclic loading on mechanical properties of Maha Sarakham salt[J]. *Eng Geol*, 2010, 112(1–4): 43–52.
- [32] STEIGER M. Crystal growth in porous materials—II: Influence of crystal size on the crystallization pressure[J]. *J Cryst Growth*, 2005, 282(3/4): 470–481.

Numerical Simulation of Sodium Chloride Crystallization Pressure in Micro Pores of Hardened Cement Paste

ZHANG Ze, YANG Jinbo, ZHANG Yu

(College of Water Conservancy and Civil Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, Shandong, China)

Extended Abstract

Introduction Salt crystallization plays an important role in the physical weathering process of materials, and is generally considered to be one of the main problems affecting the durability of materials, and most of the weathering damage of porous materials is related to salt crystallization. Since the permeation and crystallization of salt solutions are unavoidable. Therefore, it is of great value to explore the crystallization process and mechanism of salt in pores for the study of material durability in the fields of construction engineering, historical building protection engineering, traffic engineering, underground and geotechnical engineering, etc, and is of great significance for improving the disaster prevention and mitigation capabilities of historical buildings and infrastructure, and reasonably predicting the service life of structures. At present, the supersaturated crystallization pressure hypothesis is generally accepted as the cause of salt crystallization failure of porous materials, which holds that the crystallization pressure exerted by crystal on the pore surface is the main cause of the failure of cement-based materials. However, existing study has found that the actual crystallization pressure produced by NaCl evaporation crystallization is about 0.46 MPa, which is much lower than the tensile strength of concrete, and the concrete material still subjected to damage. Therefore, in this paper, the finite element method is used to study the crystallization process of NaCl in the micro pore of hardened cement paste, and the mechanism of crystallization pressure during the crystallization process is revealed. In addition, the effects of pore and crystal geometry, crystallization pressure and filling degree on the maximum tensile stress inside the hardened cement paste are also discussed.

Methods The micro pore model and NaCl crystal model of hardened cement paste are established respectively, and the NaCl crystal model is horizontally put into the micro pore model of hardened cement paste to obtain the NaCl crystallization process model in the micro pore of hardened cement paste. In order to accurately distinguish the crystallization process of NaCl crystal, a two-dimensional spatial filling degree is introduced. The model of NaCl crystallization process in micro pore of hardened cement paste is established in three steps. The first step is to determine the geometric properties of the crystal. The size change of the crystals in the NaCl crystallization process model is controlled by the filling degree, and the crystals without pore wall confinement are obtained, and the crystals in the pore confined state are obtained by Boolean operation. The second step is to split the model. The NaCl crystallization process model is divided into two parts: the hardened cement paste micro pore model and the NaCl crystal model. The third step is to apply crystallization pressure. The stress distribution diagram of hardened cement paste and NaCl crystal is obtained by applying crystallization pressure to the contact parts between the crystal and the pore wall in the micro pore model and the NaCl crystal model.

Results and discussion During the crystallization process of NaCl in the micro pore of the hardened cement paste, the tensile stress region is distributed within 2 μm of the pore radius, and the maximum tensile stress in the crystallization process is about 3 times of

the crystallization pressure, which appears at the apex of the long axis of the pore, while the NaCl crystal is mainly compressed and the tensile stress is small. NaCl crystal do not fail before hardened cement paste. The pore axial ratio, filling degree and crystallization pressure are the main factors influencing the maximum tensile stress in the cement-based material during the crystallization process. The maximum tensile stress of hardened cement paste increases with the increase of pore axial ratio, filling degree and crystallization pressure during the crystallization process, while the crystal axial ratio has no obvious effect on the maximum tensile stress.

Conclusions There are free crystallization and crystallization restricted stages in the crystallization process of salt in micro pore. The crystallization pressure generated by the crystallization restricted stage is a major factor causing damage to cement-based materials, and the tensile stress concentration caused by crystallization pressure is the direct cause of the damage of hardened cement paste. The crystallization pressure leads to the tensile stress concentration in the hardened cement paste, and the maximum tensile stress is about 3 times of the crystallization pressure, which appears at the apex of the long axis end of the pore. NaCl crystals will not be damaged before hardened cement paste. In addition, the pore axial ratio, filling degree and crystallization pressure are the main factors affecting the maximum tensile stress in the hardened cement paste during the crystallization process.

Keywords salt crystallization; hardened cement paste; crystallization pressure; maximum tensile stress