

硅酸盐水泥水化动力学简化模型

姚武, 王伟, 魏永起

(同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 201804 上海)

摘要: 为了更加清晰地阐明水灰比对硅酸盐水泥水化进程的影响, 分析了硅酸盐水泥的水化动力学模型(Tomosawa模型, T模型), 并将其简化为由传质过程、相界面反应和扩散过程所组成的简化T模型. 结合化学结合水法测定水化程度, 应用T模型及简化T模型对两种不同水灰比水泥浆体的水化动力学进行研究. 结果表明: 水泥水化动力学模型中的参数受水灰比的影响各异, 其中与传质过程相关的参数几乎不受水灰比的影响; 与相界面反应相关的参数受水灰比的影响较小; 而与扩散系数相关的参数受水灰比影响显著. 简化T模型可以较好地分段模拟水化速率随水化程度变化的总体趋势, 且该趋势不受水灰比影响, 但是相界面反应控制向扩散过程控制转变时的临界水化程度受到水灰比的影响, 且随水灰比增加, 临界水化程度增大.

关键词: 硅酸盐水泥; 水化动力学; 水灰比; 水化程度; 水化速率

中图分类号: TQ172

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2013)10-0081-05

A simplified model of hydration kinetics for portland cement

YAO Wu, WANG Wei, WEI Yongqi

(Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, 201804 Shanghai, China)

Abstract: To more clearly elaborate the influence of water-cement ratio (w/c) on hydrate process of Portland cement, the kinetic model (Tomosawa model, T model) of hydration was analyzed and simplified. In simplified T model, the hydration process was controlled by mass transfer, interfacial reaction and diffusion process at different stages, respectively. Based upon the degree of hydration measured by chemical bound water method, T model and simplified T model were applied to investigate the relationship between the degree of reaction and hydration rate for cement pastes with different water-cement ratios. The results show that the effects of w/c on the parameters in the T model are different. Along with the change in w/c , the coefficients of mass transfer are almost unaffected, the interfacial reaction coefficient is less affected, while the diffusion coefficient is significantly affected. The development trend of hydration rate with degree of reaction at different stages can be well simulated by simplified T model, which is not affected by w/c . However, the critical degree of hydration from interfacial reaction to diffusion process is increased with the increasing of w/c .

Key words: portland cement; hydration kinetics; water-cement ratio; degree of reaction; hydration rate

水泥水化是水泥中各组分与水相互反应的物理化学过程, 并涉及界面化学反应、产物成核与生长及扩散控制反应等多种动力学行为. 有关水泥及单组分熟料矿物水化规律及动力学的研究表明, C_3S 作为水泥的主要熟料矿物组分之一, 能

够反映水泥的水化动力学特征.

国内外众多学者大多以 C_3S 的水化动力学规律作为基础, 来探讨和研究水泥的水化问题. Pignat 等^[1] 以 C_3S 替代水泥, 应用集成粒子动力学模型, 模拟水化过程中水泥结构的演变. 基于前人提出的描述多相体系中物理化学变化特征的数学方程, Bezjak 等^[2-3] 研究得出了硬化水泥浆体中各主要组分水化的数学模型. Dabic, Krstulovic 等^[4-5] 进一步研究了水泥的水化过程, 并建立了表征水化程度与水化速率之间关系的数学模型,

收稿日期: 2013-01-03.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2009CB623105).

作者简介: 姚武(1966—), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 姚武, yaowuk@tongji.edu.cn.

得出水化程度与时间的关系,并认为水泥水化过程主要由 3 个过程组成:结晶成核与晶体生长过程(nucleation and crystal growth, NG),相界面反应过程(interactions at phase boundaries, I),扩散过程(diffusion, D)。

基于水与水泥组分的不稳定扩散, Maekawa 等^[6]提出了单一粒径球形水泥颗粒水化的数学模型,认为水泥颗粒均匀分散在水中,水化过程中,CSH 凝胶附着在 C_3S 颗粒的表面,而 CH 则在孔隙中成核结晶。Tomosawa^[7]提出了单粒径水泥颗粒水化动力学模型(简称 T 模型),用含有 4 个控制参数的微分方程来表征水化过程中水化程度与水化速率之间的关系。基于 T 模型, Park 等^[8]将 BP 神经网络应用研究水泥水化过程,可预测水化程度、水化热及总孔隙率等。Maruyama 等^[9]应用 T 模型模拟混凝土组分的温度变化规律。Wang 等^[10]修正了 T 模型,并应用修正后的动力学方程描述水泥及矿渣的水化反应,建立了矿渣水泥水化的多相动力学模型。但以上研究者应用 T 模型模拟水泥水化过程时,仅表征了水化程度随水化时间的变化规律,并未应用 T 模型对水泥水化机理进行解释。本文应用 T 模型研究不同水灰比水泥浆体的水化反应过程,同时对 T 模型进行了简化,并应用简化后的 T 模型对硅酸盐水泥水化机理进行分析。

1 硅酸盐水泥的水化动力学模型

T 模型的基本假设^[6-7]: 1) 球形水泥颗粒与水接触后,立即发生水化反应;水化产物呈球形包覆在未水化颗粒表面,其体积为已水化反应物体积的 2 倍。2) 液相穿过水化产物层,达到未水化颗粒表面,与其发生化学反应,该过程始终贯穿于水化过程中,同时部分水化产物会扩散到水化产物层之外;水在内部与外部水化产物层中扩散的扩散系数没有差别。3) 诱导期,反应阻力随着水泥颗粒水化程度增加而增大,之后随着内部水化产物厚度增加而减弱。4) 随着水泥水化反应的进

行,水化产物和水分的不断减少,水泥水化速率也会降低。

水泥水化程度与水化速率之间的关系为^[6]

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_c r_0} \cdot \left\{ \frac{1}{k_d} (1-\alpha)^{-\frac{2}{3}} + \frac{r_0 [(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}} - (1+\alpha)^{-\frac{1}{3}}]}{D_e} + \frac{1}{k_r} (1-\alpha)^{-\frac{2}{3}} \right\}^{-1} \quad (1)$$

式中: α 为水化程度, t 为水化龄期(h), $C_{w\infty}$ 为凝胶外部水的丰度浓度, ν 为水与水泥的质量化学计量比, ρ_c 为水泥的密度($g \cdot cm^{-3}$), r_0 为水泥颗粒半径(cm), k_r 为反应界面单位面积反应速率系数($cm \cdot h^{-1}$), k_d 为水化初期的传质系数($cm \cdot h^{-1}$)。

k_d 与初始阶段水泥的水化程度有关,可表示为

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

式中: B 、 C 为初始反应系数, B 与非渗透膜形成有关($cm \cdot h^{-1}$), C 与非渗透膜破坏有关($cm \cdot h^{-1}$)。

D_e 为水化产物的有效扩散系数($cm^2 \cdot h^{-1}$), D_e 为水化程度的函数,可表示为

$$D_e = D_{e0} (\ln(1/\alpha))^2 \quad (3)$$

B 与温度有关,其关系式为

$$B = B_{20} \sqrt{T/293} \quad (4)$$

反应系数 C 、 k_r 和 D_e 受温度的影响,符合 Arrhenius 定律,其关系式为

$$C = C_{20} \exp(-\beta_1(1/T - 1/293)) \quad (5)$$

$$k_r = k_{r20} \exp(-\beta_2(1/T - 1/293)) \quad (6)$$

$$D_e = D_{e20} \exp(-\beta_3(1/T - 1/293)) \quad (7)$$

式中: B_{20} 、 C_{20} 、 k_{r20} 和 D_{e20} 分别为 B 、 C 、 k_r 和 D_e 在 293 K 时的值, β_1 、 β_2 和 β_3 为温度系数(K)。

2 原材料与试验方法

2.1 原材料

水泥: P. I 42.5 硅酸盐水泥,比表面积为 $390 m^2/kg$; 水: 普通自来水。硅酸盐水泥化学组分(质量分数)见表 1。

表 1 硅酸盐水泥化学组分(质量分数)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃	ZnO	LI	%
20.4	5.0	2.2	62.0	3.2	2.6	0.3	0.7	-	-	-	-	1.1	

2.2 试验方法

两种水泥净浆,其水灰比分别为 0.3 和 0.4。搅拌成型后,置于标准养护室养护,然后分别在 3、6、12、24、48、72、144、264 和 720 h 龄期时采用

STA409PC 型热分析仪器进行测试,使用 N₂ 作为吹扫气体,样品坩埚为氧化铝坩埚。测试的样品质量为 40 mg,测试过程中,通过直接升温至 105 ℃,先除去样品中的非化学结合水,再升温至

1 050 ℃, 然后在此温度下将样品烘至恒重, 记录样品在 105 ~ 1 050 ℃ 的质量损失, 即样品的化学结合水含量. 升温速率为 20 ℃/min. 将所测 t 时刻硬化水泥浆体与完全水化水泥浆体的化学结合水量相比, 即可计算出硬化水泥浆体于 t 时刻的水化程度. 通过式(8) 计算出水化程度.

$$\alpha(t) = \frac{W_n(t)}{W_n} \quad (8)$$

式中: $\alpha(t)$ 为 t 时刻水泥的水化程度; $W_n(t)$ 为 t 时刻水泥水化产物中的化学结合水量; W_n 为水泥完全水化时的化学结合水, 其值为 0. 23.

两种水灰比水泥浆体水化程度随时间的变化规律见图 1. 两种水灰比水泥浆体早期水化较快, 水化程度迅速提高, 后期的水化均趋于平缓, 其中高水灰比水泥浆体的水化程度大于低水灰比水泥浆体的水化程度.

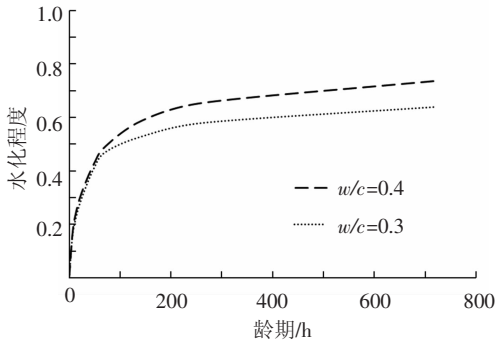


图 1 不同水灰比水泥水化程度的变化

3 水化过程的动力学分析与讨论

3.1 T 模型模拟水泥水化过程

测定不同龄期水泥浆体的化学结合水, 根据式(8) 确定水泥浆体各龄期的水化程度. 水泥浆体水化程度的试验结果与 T 模型预测结果之间的比较, 见图 2、3. 由图可知, T 模型能较好地模拟

水灰比为 0. 3 和 0. 4 的水泥浆体的水化程度变化规律. T 模型模拟两种水灰比水泥的水化过程, 其动力学方程参数 B 、 C 、 D_e 和 k_r 可通过回归分析得到, 具体数值见表 2. 由表可知, 水灰比变化对动力学方程中的参数影响不同: 传质过程系数 B 和 C 不受水灰比变化的影响. Berliner 等^[11] 认为加速期之前, 水泥的水化动力学过程不受水灰比的影响; 相界面反应系数 k_r 受到较小的影响; 扩散系数 D_e 受到的影响最大. 可能与水泥浆体的微观结构有关, 低水灰比水泥浆体结构较为密实, 水分和离子扩散较为困难, 因而扩散系数较小; 而高水灰比水泥浆体结构较为疏松, 水分和离子扩散较为容易, 因而扩散系数较大.

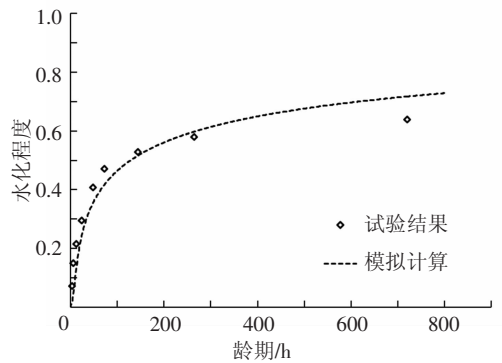


图 2 水灰比为 0. 3 时试验结果与模拟结果

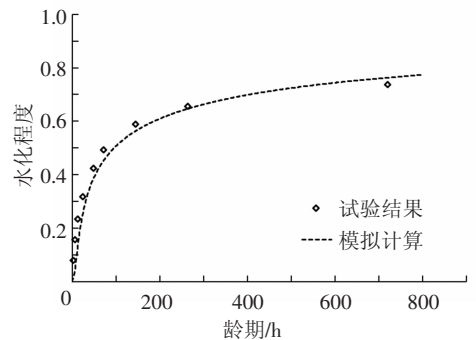


图 3 水灰比为 0. 4 时试验结果与模拟结果

表 2 T 模型模拟硅酸盐水泥水化过程的参数

w/c	$C_{w\infty}$	ν	$\rho_c /$ ($g \cdot cm^{-3}$)	$r_0 /$ cm	$B_{20} /$ ($cm \cdot h^{-1}$)	$C_{20} /$ ($cm \cdot h^{-1}$)	$D_{e20} /$ ($cm^2 \cdot h^{-1}$)	$k_{r20} /$ ($cm \cdot h^{-1}$)	$\beta_1^{[7]} /$ K	$\beta_2^{[7]} /$ K	$\beta_3^{[7]} /$ K
0. 30	1. 00	0. 25	3. 15	5. 0E-4	3. 5E-9	2. 6E-3	6. 3E-11	2. 8E-6	3. 0E3	4. 2E3	3. 0E3
0. 40	1. 00	0. 25	3. 15	5. 0E-4	3. 5E-9	2. 6E-3	1. 0E-10	2. 5E-6	3. 0E3	4. 2E3	3. 0E3

3.2 T 模型简化及试验对比

根据化学反应动力学原理, 在复杂反应历程中, 反应速率最慢的为控制步骤. 水泥的水化反应不是单一的反应过程, 而是具有多种反应机制的复杂过程, 这些过程同时发生, 反应最慢步骤控制整个水化过程的速率, 不同阶段控制因素也不相同^[6]. 虽然 T 模型中包含了传质过程、相界面反

应和扩散过程等, 但不能明确各反应阶段的控制因素, 即不同反应阶段的控制步骤不同, 不能用于解释水泥水化机理.

T 模型中水泥的水化程度与水化速率之间的关系主要由 k_d 、 k_r 和 D_e 三个参数决定. 因此, 可假设水泥水化过程主要是由传质过程、相界面反应和扩散过程这 3 个过程所决定, 将 T 模简化为由 3

个控制步骤组成的模型,分别为诱导期物质传递、相界面反应和扩散过程.

1) 传质过程

水泥水化的初始阶段,水泥的水化会受到水化产物所形成的非渗透膜的影响,该阶段非渗透膜的形成与破坏控制着水化过程,此阶段相界面反应和扩散过程对水化反应速率的影响很小,水化反应速率方程可近似为

$$\frac{d\alpha}{dt} \approx K \cdot k_d \cdot (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}, \quad (9)$$

$$K = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_c r_0}. \quad (10)$$

式中 K 为反应常数.

2) 相界面反应过程

当水泥颗粒水化反应进入加速期前后,水化产物层已开始形成,传质过程和扩散过程对反应速率的影响较小,相界面反应为控制步骤,水化反应速率方程可近似为

$$\frac{d\alpha}{dt} \approx K \cdot k_r (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}. \quad (11)$$

3) 扩散过程

随着水化程度增大,水泥石中孔隙率降低,凝胶孔的弯曲程度增大,水分通过水化产物的阻力增大.传质过程和相界面反应对反应速率的影响较小,扩散过程为控制步骤,水化反应速率方程近似为

$$\frac{d\alpha}{dt} \approx \frac{K}{r_0} \cdot \frac{D_e}{(1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}} - (1 + \alpha)^{-\frac{1}{3}}}. \quad (12)$$

水化速率随水化程度变化规律的试验结果与模拟结果见图 4、5. 水化速率随水化程度增加,呈现出先增大后减小的趋势,该总体趋势并不会受到水灰比的影响. 由图 4 可知,水灰比为 0.3 水泥浆体的水化程度约为 0.15 时,水化速率达到最大值;低于 0.15 时,水化速率随水化程度的增大而增加;大于 0.15 时,水化速率随水化程度的增大而逐渐减小. 由图 5 可知,水灰比为 0.4 水泥浆体也具有类似趋势,水化速率达到最大值时,浆体的水化程度约为 0.15.

由图 4、5 可知,水泥水化程度较低时,其水化反应速率迅速增大,这主要是由于水分与水泥接触之后,水泥颗粒表面溶解,迅速发生水化反应. 随着水化程度的增大,水化反应由传质过程控制转变为相界面反应控制,然后由相界面反应控制转变为扩散控制. 相界面反应控制向扩散过程控制转变时,会受到水灰比的影响. 水灰比为 0.3 的水泥浆体中,从水化程度为 0.2 时开始扩散反应

为控制步骤;而水灰比为 0.4 的水泥浆体中,从水化程度为 0.25 时开始扩散反应为控制步骤. 这与水泥浆体的微观结构有关,低水灰比水泥浆体较为致密,水泥颗粒之间的孔隙较小,因此在较低水化程度条件下,可以获得较为致密的结构,使得水泥水化反应由相界面反应控制转变为扩散过程控制. 而高水灰比水泥浆体结构较为疏松,水泥颗粒之间的空隙较大,因此达到小水灰比相同密度时,所需水泥的水化程度增大,这就造成水泥水化反应由相界面反应控制转变为扩散过程控制的临界点推迟,即水化程度增大.

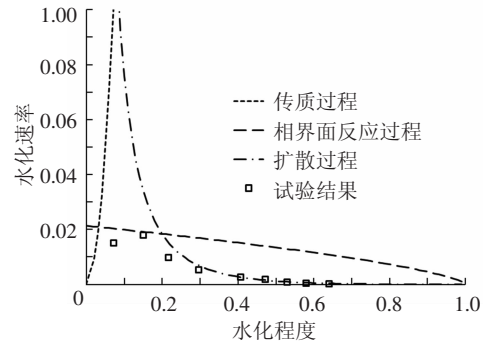


图 4 简化 T 模型模拟水灰比 0.3 时水泥浆体水化反应速率

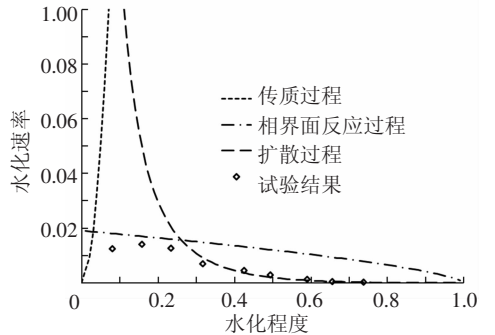


图 5 简化 T 模型模拟水灰比 0.4 时水泥浆体水化反应速率

图 4、5 中,3 条曲线都能较好地分段模拟水泥水化过程中水化速率与水化程度之间的关系. 说明简化 T 模型可用于分析水化速率与水化程度之间的关系,同时也证明了水泥水化反应在不同阶段,有不同的控制因素. 而应用简化 T 模型进行分段模拟时,曲线的总体变化趋势不会受到水灰比的影响. 因此,简化 T 模型可用于解释硅酸盐水泥复杂的水化机理.

4 结 论

1) 简化 T 模型中与传质过程相关的参数几乎不受水灰比的影响,与相界面反应相关的参数受水灰比影响较小,而与扩散系数相关的参数受水灰比影响显著.

2) 简化 T 模型可较好地分段模拟水化速率随水化程度变化的总体趋势, 且该趋势不受水灰比影响; 但是相界面反应控制向扩散过程控制转变时的临界水化程度受到水灰比的影响, 且随水灰比增加, 临界水化程度增大。

参考文献

- [1] PIGNAT C, NAVI P, SCRIVENVER K. Simulation of cement paste microstructure hydration, pore space characterization and permeability [J]. *Material and Structure*, 2005, 38(4): 459 – 466.
- [2] BEZJAK A, JELENIC I. On the determination of rate constants for hydration processes in cement pastes [J]. *Cement and Concrete Research*, 1980, 10(4): 553 – 563.
- [3] BEZJAK A. Kinetics analysis of cement hydration including various mechanistic concepts: I. Theoretical development [J]. *Cement and Concrete Research*, 1983, 13(3): 305 – 318.
- [4] DABIC P, KRSTULOVIC R, RUSIC D. A new approach in mathematical modeling of cement hydration development [J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(7): 1017 – 1021.
- [5] KRSTULOVIC R, DABIC P. A conceptual model of the cement hydration process [J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(5): 693 – 698.
- [6] MAEKAWA K, CHAUBE R P, KISHI Y. Modeling of concrete performance: hydration, microstructure formation and mass transport [M]. London and New York: E&FN SPON, 1999.
- [7] TOMOSAWA F. Development of a kinetic model for hydration of portland cement [C]//Proceedings of the Tenth International Congress on the Chemistry of Cement. Gothenburg: Amarkai AB and Congrex, 1997: 51 – 58.
- [8] PARK K B, NOGUCHI T, PLAWSKY J. Modeling of hydration reactions using neural networks to predict the average properties of cement paste [J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(9): 1676 – 1684.
- [9] MARUYAMA I, MATSUSHITA T, NOGUCHI T. Numerical modeling of portland cement hydration [C]//International RILEM Symposium on Concrete Modeling-ConMod' 08. Delft: RILEM, 2008: 155 – 162.
- [10] WANG X Y, LEE H S. Modeling the hydration of concrete incorporating fly ash or slag [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(7): 984 – 996.
- [11] BERLINER R, POPOVICI M, HERWIG K W, *et al.* Quasielastic neutron scattering study of the effect of water to cement ratio on the hydration kinetics of tricalcium silicate [J]. *Cement and Concrete Research*, 1998, 28(2): 231 – 243.

(编辑 赵丽莹)