

# 低密度和高密度水化硅酸钙的 纳米压痕数值模拟\*

赵晶晶<sup>1,2</sup>, 章青<sup>1,2</sup>, 黄丹<sup>1,2</sup>, 沈峰<sup>1,2</sup>

(1. 河海大学 水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 南京 210098;  
2. 河海大学 工程力学系, 南京 210098)

(我刊编委章青来稿)

**摘要:** 水化硅酸钙(C-S-H)是决定以硅酸盐水泥为主要组分的水泥基材料性能的关键组分,水化硅酸钙(C-S-H)是存在于水化产物中连续的固体物质,占水化水泥浆体体积的50%~60%,是水泥浆体中决定硬化水泥浆体物理结构和性能的主要成分,同时水化硅酸钙(C-S-H)也是混凝土结构宏观尺度的凝聚性和耐久性的重要影响因素.模型的建立对于预测水泥的体积性能如收缩、蠕变、渗透率和裂缝等方面越来越重要.通过将水化硅酸钙(C-S-H)分为低密度和高密度两种数值模型,并且将水化硅酸钙(C-S-H)视为在纳米尺度上具有实际微观粒子性能的离散颗粒的集合,运用分子动力学方法,通过控制水化硅酸钙(C-S-H)的紧密堆积体积分数和保持颗粒级别的其他材料属性不变来进行纳米压痕实验模拟,进而验证了压痕模量和硬度符合纳米压痕实验数据的规律.

**关键词:** C-S-H; 分子动力学; 数值模拟; 纳米压痕

**中图分类号:** O31; TU375 **文献标志码:** A

**DOI:** 10.3879/j.issn.1000-0887.2013.11.004

## 引 言

水化硅酸钙(C-S-H)是存在于水化产物中连续的固体物质,是水泥浆体中决定硬化水泥浆体物理结构和性能的主要成分<sup>[1-2]</sup>,同时C-S-H也是混凝土结构宏观尺度的凝聚性和耐久性的重要影响因素.在对水化硅酸钙的研究中,有多位研究者提出了C-S-H的结构模型.最初,将C-S-H看成是干凝胶的纯物理模型并且得到了一些有用的结果,但随后的研究表明,若想获得更高精度的结果,应该将C-S-H的化学结构考虑在内,层状结构和非层状结构模型都被用来

\* 收稿日期: 2013-07-08; 修订日期: 2013-08-24

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51179064; 11132003); 江苏省自然科学基金资助项目(BK2010514); 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室专项基金资助项目(2009587012); 江苏省普通高校研究生科研创新计划资助项目(CXZZ11\_0425)

**作者简介:** 赵晶晶(1986—),女,江苏人,博士生(E-mail: 435685579@qq.com);  
章青(1963—),男,安徽人,教授,博士生导师(通讯作者. E-mail: lxzhangqing@hhu.edu.cn);  
黄丹(1979—),男,湖北人,副教授(E-mail: danhuang@hhu.edu.cn);  
沈峰(1984—),男,河南人,博士生(E-mail: shenfengcumt@hhu.edu.cn).

作为 C-S-H 的结构模型<sup>[3]</sup>。目前被广泛采用的 C-S-H 模型有 3 种: Powers 模型(1960)<sup>[4]</sup>, Feldman-Sereda 模型(1968)<sup>[5]</sup>和 Wittmann 模型(1976)。由 Wittmann 在 1976 年提出的模型指出 C-S-H 这种胶体可以由一些具有表面力控制的机械性能的分散的纳米级粒子组成<sup>[6]</sup>。但是这种纳米结构和混凝土结构的性能之间的关系尚未明确,因此,建立合适的模型进而预测混凝土和水泥的体积性能(收缩、蠕变、渗透率和裂缝)具有重要意义。

Jennings 提出了两种 C-S-H 的概念,将 C-S-H 分为低密度 C-S-H (low-density, LD C-S-H, 凝胶孔隙率为 37%)和高密度 C-S-H (high-density, HD C-S-H, 凝胶孔隙率为 24%),因此本文也按照这个方法把 C-S-H 作为两种 C-S-H 进行模拟分析。由 Jennings 和 Tennis 提出的 C-S-H 模型信息和 Allenet 提出的实验证明,C-S-H 的数值模型可以由具有 5 nm 直径的分散颗粒组成<sup>[7-9]</sup>。这些信息使得将块状的 C-S-H 可以通过输入颗粒信息而进行模拟。概念模型和实验结果同时证明了 C-S-H 在纳米尺度是胶状、颗粒状、分散的。本文在模拟时将 LD C-S-H 和 HD C-S-H 分别对应了堆积体积分数  $\phi = 0.64$  和  $\phi = 0.74$ 。通过六角紧密堆积(hexagonal close packing, HCP)布置的球粒规则组合布置 C-S-H,进行纳米压痕分子动力学模拟,最终和纳米压痕实验数据进行对比,揭示了水化硅酸钙的宏观性能的变化规律,同时可以证明水化硅酸钙是一种颗粒松散的材料。

## 1 模拟方法与过程

分子动力学方法是从原子或分子层次上研究物质结构及其性能的一种非常有效的数值方法。在分子动力学模型中,原子或分子间的作用力通常用量子力学势函数的方法求出。对于符合经典 Newton 力学规律的大量粒子系统,运用 Newton 力学公式建立系统中粒子的运动方程或数学模型,再通过有限差分、积分等方法求解运动方程就可以得到粒子的运动轨迹,即模拟了所研究的微观过程。在此基础上还可以用概率统计的方法对系统的宏观物理量进行计算和分析,进而对微观过程进行深入研究。纳米压痕模拟采用的是刚性球形的硬度计压头,通过下压深度和压头作用力的曲线关系得到材料的硬度和压痕模量。本文通过美国圣地亚国家实验室研究出的 Lammops 软件进行编程<sup>[10]</sup>,最后对计算得出的图形结果和数据进行分析。

### 1.1 模拟方法

本文采用分子动力学方法对水化硅酸钙进行纳米压痕模拟,采用 L-J(Lennard-Jones)势函数(图 1)<sup>[11]</sup>,势函数的公式

$$\phi(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad r_{ij} < r_c, \quad (1)$$

方括号中第一项描述了短程排斥力,后一项是长程 Van der Wals 吸引力,  $\varepsilon$  是代表势阱深度能量参数,这里选用 0.047 eV,  $\sigma$  代表碰撞(势能为 0)时的原子核间距离长度参数,本文选用 0.35 nm。根据 Si-O 元素在 L-J 势函数里面的参数,由二元混合法则求出本文所需的 L-J 势函数的参数。 $r_{ij}$  为颗粒间距,  $r_c$  为截断半径,采用 1.1 倍的颗粒直径。从图 1 可以看出,L-J 势函数在  $r$  较大时为吸引力,随着  $r$  增大趋于 0,该项作用力较弱,当  $r$  较小时,L-J 势表现为强排斥力,随着  $r$  减小而急剧增大。

### 1.2 纳米压痕模拟分析

纳米压痕模拟的目的在于预测材料的弹性模量和硬度,主要通过  $P-h$  曲线来求得这些数

值.硬度计压头作用力公式为

$$F_{\text{ind}}(r_a) = \begin{cases} -E_{\text{ind}} \sum_{a=1}^{N_c} (r_a - \beta)^2, & r_a < \beta, \\ 0, & r_a \geq \beta, \end{cases} \quad (2)$$

其中,  $r_a$  是颗粒中心到压头中心的距离 ( $a$  为定义不同颗粒到压头中心距离的变量,  $a = 1 \sim N_c$ ),  $N_c$  是与压头作用的总颗粒数,  $\beta = R + d/2$ ,  $R$  是压头半径,  $d$  是颗粒直径.

纳米压痕实验的典型荷载-位移曲线见图 2, 斜率  $S$  的计算公式:  $S = (dP/dh) |_{h=h_{\text{max}}}$ ,  $h_{\text{max}}$  为最大贯入深度.

通过斜率进一步求得  $E_r = (\sqrt{\pi}/2)(S/\sqrt{A_c})$ , 其中,  $E_r$  为压痕模量, 与被压材料和下压材料性质相关;  $A_c = \pi R^2$ ,  $R$  为压头卸载开始时与颗粒接触的圆形面积的半径; 压痕硬度  $H = P/A_c$ ;  $A_c$  由投影面积通过卸载开始与压头接触的颗粒边界决定<sup>[12-13]</sup>.

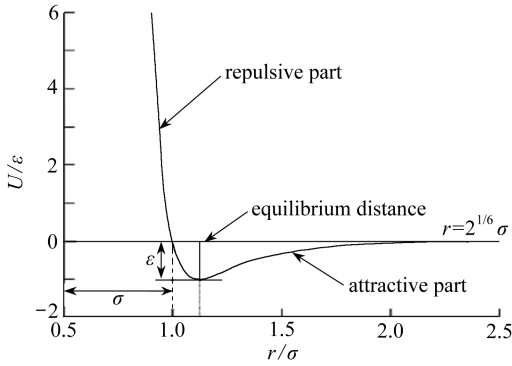


图 1 Lennard-Jones 势函数

Fig.1 Lennard-Jones potential function

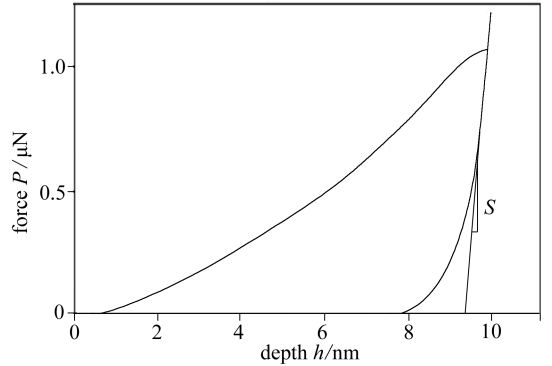


图 2 纳米压痕试验的典型载荷-位移曲线

Fig.2 A sample  $P$ - $h$  curve of loading and unloading in a displacement-controlled nanoindentation simulation

### 1.3 模型建立

建立  $x, y, z$  方向长度分别为 80 nm, 80 nm, 40 nm 的体积模块, 通过六角紧密堆积 (HCP) 方法布置球粒, 采用 NVT 系综, 即表示具有确定的粒子数 ( $N$ )、体积 ( $V$ )、温度 ( $T$ ). 采用 velocity-verlet 算法, 计算量适中, 稳定性好, 目前应用广泛, 计算公式如下:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2, \quad (3)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}\Delta t[a(t) + a(t + \Delta t)], \quad (4)$$

其中,  $r(t)$ ,  $v(t)$  和  $a(t)$  分别表示原子在  $t$  时刻的位置、速度和加速度.  $r(t + \Delta t)$ ,  $v(t + \Delta t)$  和  $a(t + \Delta t)$  分别表示原子在  $t + \Delta t$  时刻的位置、速度和加速度.  $\Delta t$  为时间步长.

系统主要材料模块分为 3 层 (图 3): 第 1 层 (10~40 nm) 是 Newton 原子层; 第 2 层 (6~10 nm) 是热浴原子层, 热耗散是通过保持热浴原子温度恒定; 第 3 层 (0~6 nm) 是边界原子层, 设定第 3 层边界原子的作用力为 0, 进行固定. 边界条件  $x, y$  为周期边界,  $z$  方向是非周期性边界, 压头以速度 0.1 nm/ps 下压, 下压深度为 10 nm. 颗粒密度为 2.6 g/mL<sup>[14]</sup>, 时间步长为 0.01 ps, 压头直径为 30 nm.

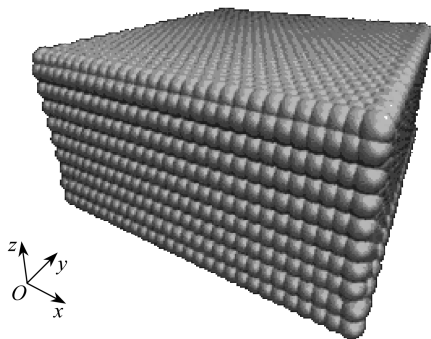


图3 初始模块

Fig.3 Initial module

## 2 模拟结果分析与讨论

### 2.1 水化硅酸钙块体的纳米压痕深度变化过程

整个系统在压头下压过程中交界面的压痕深度逐渐变化的过程(图4),由于高低密度 C-S-H 的下压深度统一,所以从压头下压过程中无法看出其区别,但是整个系统在下压过程中保持稳定,并能根据 Lammmps 程序得到下压投影面积和压头的作用力变化数据值,进而可以算出纳米压痕实验中的硬度和弹性模量的数值。

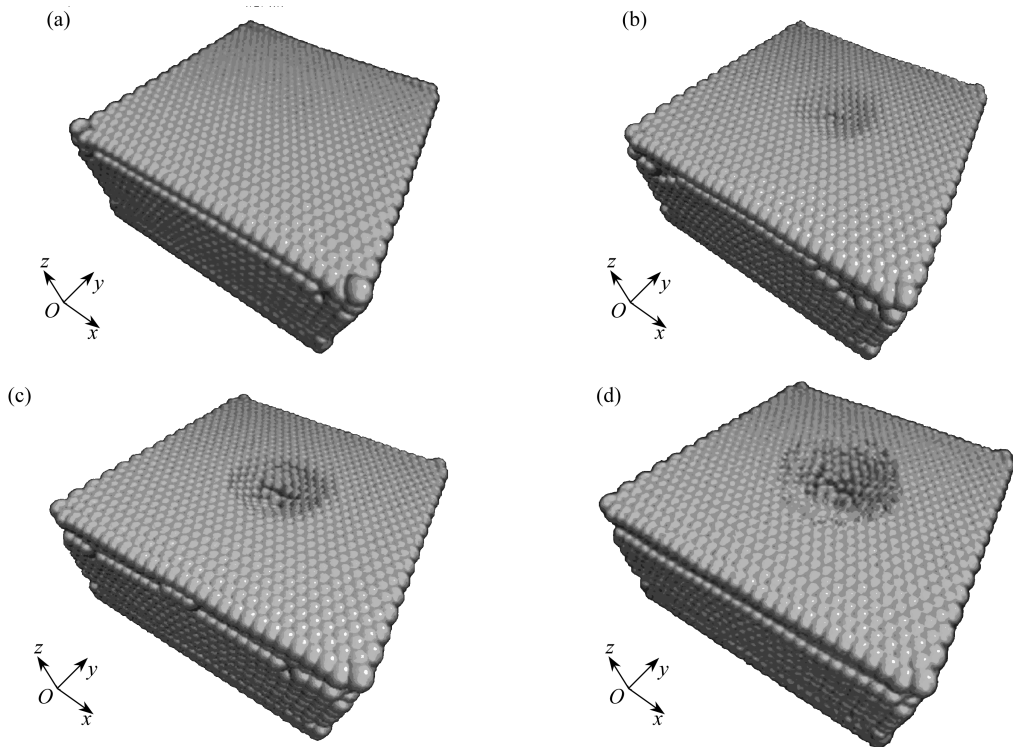


图4 C-S-H 纳米压痕模拟过程图

Fig.4 The process of C-S-H nano-indentation simulation

## 2.2 高低密度和低密度 C-S-H 在纳米压痕过程后试块的垂直方向的应力分布情况

图 5 给出了高低密度 C-S-H 在最大下压深度为 10 nm 时的  $z$  轴方向应力分布图,高低密度 C-S-H 在  $z$  轴方向的最大原子应力约为 0.8 GPa,高低密度 C-S-H 在应力分布的数值上基本相同。

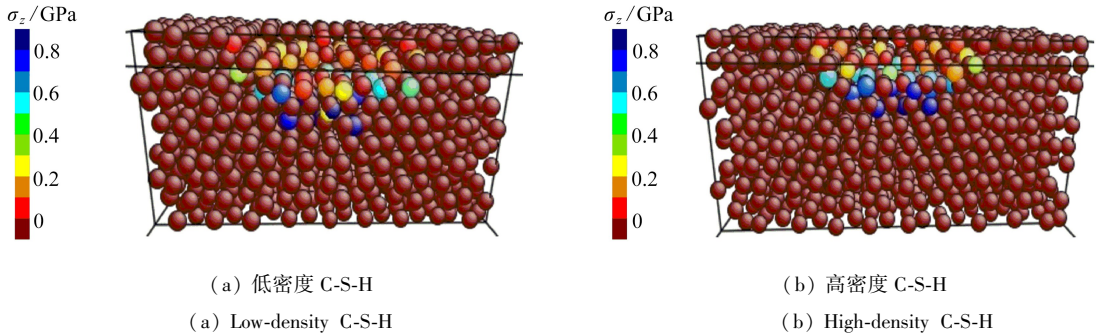


图 5 垂直方向应力分布试块切面图

Fig.5 Vertical stress distribution block sectional drawing

但是,从图中可以看出低密度的水化硅酸钙应力分布不如高密度水化硅酸钙应力分布均匀,且低密度水化硅酸钙最大应力所在的位置比高密度水化硅酸钙最大应力的位置要深.进而为高低密度 C-S-H 的硬度和压痕模量数值变化规律提供了图形依据。

## 2.3 高密度和低密度水化硅酸钙的压痕模量和硬度与实验数据对比的变化规律

根据 1.2 中给出的纳米压痕模拟中的计算公式,结合 2.1 纳米压痕模拟输出的数据可以计算得到高低密度水化硅酸钙的硬度(表 1)和压痕模量的数据(表 2).表 1 中  $H_1, H_2$  分别为硬度  $H$  的实验值和模拟值;表 2 中  $E_{r1}, E_{r2}$  分别为压痕模量  $E_r$  的实验值和模拟值。

表 1 硬度  $H$  的实验值与模拟数值对比

Table 1 Comparison of hardness values  $H$  between experiment and simulation

type	experiment <sup>[15]</sup>	simulation
	$H_1 / (\text{GPa})$	$H_2 / (\text{GPa})$
HD C-S-H	$0.83 \pm 0.18$	0.91
LD C-S-H	$0.45 \pm 0.14$	0.63

表 2 压痕模量  $E_r$  的实验值与模拟数值对比

Table 2 Comparison of indentation modulus  $E_r$  between experiment and simulation

type	experiment <sup>[15]</sup>	simulation
	$E_{r1} / (\text{GPa})$	$E_{r2} / (\text{GPa})$
HD C-S-H	$29.1 \pm 4.0$	31.2
LD C-S-H	$18.2 \pm 4.2$	22.0

模拟数据的变化规律(低密度 C-S-H 的硬度和压痕模量小于高密度 C-S-H 的硬度和压痕模量)基本符合实验数据,但是数值上的差异还比较大.一方面是势函数的选取比较简单不能完全模拟水化硅酸钙当中复杂成分之间的关系,另一方面是 C-S-H 的模型建立为单分散的球形,采用非球形的分散颗粒模拟的数值可能更加精确,但是需要更大的计算量。

## 3 结 语

本文通过将水化硅酸钙分为低密度和高密度两种数值模型,并且将 C-S-H 视为在纳米尺度上具有实际微观粒子性能的离散颗粒的集合,运用分子动力学方法,通过控制 C-S-H 的紧密堆积体积分数和保持颗粒级别的其他材料属性不变来进行纳米压痕实验模拟,得出模拟的数据基本反映了水化硅酸钙的变化规律,进而为水化硅酸钙以及水泥的数值模拟开辟了一个新方向.纳米尺度涉及的其他相关问题,例如添加水泥外加剂,同样可以利用这种思路来分析外



加剂对于块体水泥力学性能的影响,并且,这一方法还可以用来研究水泥的其它相,比如熟料、氢氧化钙以及界面过渡区的一些力学性质.通过这种方法可以更好地阐述水化硅酸钙的性质,以及对于水泥宏观尺度性能的影响.

#### 参考文献(References):

- [1] Wu W. *Multiscale Modeling and Simulation of Concrete and Its Constituent Materials: From Nano to Continuum*[M]. Oxford: The University of Mississippi, 2008.
- [2] Hansen T C. Physical structure of hardened cement paste. a classical approach[J]. *Materials and Structures*, 1986, **19**(6): 423-436.
- [3] Feldman R F, Sereda P J. A new model for hydrated cement and its practical implementations [J]. *Engineering Journal*, 1970, **53**(8): 53-59.
- [4] Powers T C. Physical properties of cement paste[R]. Chicago: Portland Cement Association, No 154. 1960: 577-609.
- [5] Feldman R F, Sereda P J. A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties[J]. *Matériaux et Construction*, 1968, **1**(6): 509-520.
- [6] Wittmann F H. The structure of hardened cement paste—a basis for a better understanding of the materials properties[C]//*Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties*. Cement and Concrete Association, London, 1976: 96-117.
- [7] Jennings H M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, **30**(1): 101-116.
- [8] 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.
- [9] Tennis P D, Jennings H M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, **30**(6): 855-863.
- [10] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, **117**(1): 1-19.
- [11] Weins M J. Structure and energy of grain boundaries[J]. *Surface Science*, 1972, **31**: 138-160.
- [12] Bulychov S I, Alekhin V P, Shorshorov M K, Ternovskii A P. Mechanical properties of materials studied from kinetic diagrams of load versus depth of impression during microimpression [J]. *Strength of Materials*, 1976, **8**(9): 1084-1089.
- [13] Oliver W C, Pharr G M. Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. *Journal of Materials Research*, 1992, **7**(6): 1564-1583.
- [14] Allen A J, Thomas J J, Jennings H M. Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement[J]. *Nature Materials*, 2007, **6**(4): 311-316.
- [15] Constantinides G, Ulm F J. The nanogranular nature of C-S-H[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2007, **55**(1): 64-90.

# Numerical Simulation of Nanoindentation for the LD and HD Calcium Silicate Hydrates

ZHAO Jing-jing<sup>1,2</sup>, ZHANG Qing<sup>1,2</sup>, HUANG Dan<sup>1,2</sup>, SHEN Feng<sup>1,2</sup>

(1. *State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering,*

*Hohai University, Nanjing 210098, P.R.China;*

2. *Department of Engineering Mechanics, Hohai University,*

*Nanjing 210098, P.R.China)*

(Contributed by ZHANG Qing, M. AMM Editorial Board)

**Abstract:** Calcium silicate hydrate (C-S-H) is the key component to determine the performance of the Portland cement based material. C-S-H is a continuous solid material in hydration products. It accounts for 50% ~ 60% of the hydrated cement slurry volume. C-S-H is the main ingredient to decide the hardened cement slurry's physical structure and performance. At the same time, C-S-H is one of the important influential factors for concrete structure coherence and durability in macro view. Models became increasingly important to predict the bulk properties of cement and concrete, such as shrinkage, creep, permeability and cracking. Two numerical models were presented respectively for the low-density and high-density C-S-H gel phases in cement paste. C-S-H was introduced as an assemblage of discrete granular particles at nanoscale with realistic particle-level properties. With the molecular dynamics method, nanoindentation simulation was performed on each phase. Through control of particle volume fraction of C-S-H and with the other particle-level material properties kept constant, the results further show that the indentation modulus and hardness conform well to the law of the data from nanoindentation experiments in literature.

**Key words:** C-S-H; molecular dynamics; numerical simulation; nanoindentation

**Foundation item:** The National Natural Science Foundation of China(51179064;11132003)