

3D-Computersimulatie van het verhardingsproces

ir.R.J. van Eijk en dr.ir.H.J.H. Brouwers, Universiteit Twente, afdeling Civiele Technologie en Management

De ontwikkeling van geavanceerde meettechnieken heeft het mogelijk gemaakt de structuur van cement en zijn hydratatieproducten te volgen en zo meer inzicht te krijgen in het ingewikkelde hydratatieproces. De beschikbaarheid van rekenkracht en vernieuwde kennis over de hydratatieproducten en -processen heeft geleid tot de ontwikkeling van CEMHYD3D, een computermodel dat de hydratatie van cement numeriek simuleert. Dit computermodel is oorspronkelijk ontwikkeld door Bentz en Garboczi [1] en wordt sinds 1994 verder ontwikkeld binnen de afdeling Civiele Technologie en Management van de Universiteit Twente. Het model is nu geschikt voor praktische toepassing en wordt gebruikt voor onderzoek op de universiteit en bij cementproducenten. Adviseurs en ontwerpers van betonconstructies, ook in de prefab-industrie, zouden het model eveneens kunnen gebruiken.

Het bindmiddel cement krijgt steeds meer toepassingen, onder meer om hoogwaardiger beton te maken (hogesterktebeton), om grond te stabiliseren (groutinjectie) en om reststoffen te binden (immobilisatie). Elke toepassing stelt andere eisen aan het bindmiddel, zowel wat kosten als prestaties betreft. Hieraan kan worden voldaan dankzij de beschikbaarheid van verschillende soorten cement en het gebruik van vliegas, silica fume en andere additieven. Om voor elke toepassing de juiste bindmiddelreceptuur te kiezen, is inzicht gewenst in de materiaaleigenschappen die zich tijdens het verhardingsproces ontwikkelen. Hierbij kan gebruik worden gemaakt van numerieke modellering. De mogelijkheden voor het dagelijks gebruik ervan nemen sterk toe, doordat de huidige desktop PC beschikt over een rekenkracht en geheugen capaciteit die enkele jaren geleden alleen beschikbaar waren in supercomputers.

Dit artikel behandelt de werking en de technische achtergronden van het model en geeft vervolgens enkele behaalde resultaten en praktische toepassingsmogelijkheden.

Tot slot wordt gekeken naar toekomstige ontwikkelingen en uitbreidingen.

Achtergrond modellen

Er zijn verschillende strategieën om het verhardingsproces en de structuurontwikkeling te modelleren, wat heeft geleid tot de ontwikkeling van verschillende typen modellen. Op basis van hoe de cementkorrels in het model worden gerepresenteerd, kan een onderscheid worden gemaakt in *continue* en *discrete* modellen. In het eerste geval worden de korrels beschreven aan de hand van hun vaste locatie en een set veranderende diameters die corresponderen met de ongereageerde kern en schillen van hydratatieproducten daaromheen. Het HYMOS-TRUC-model van Van Breugel [2] is een voorbeeld van een continu model. Met dit model is het mogelijk sterkte- en temperatuurontwikkeling van betonmengsels te beschrijven.

In een discreet model is elke afzonderlijke korrel opgebouwd uit een groot aantal afzonderlijke volume-elementjes, waarbij elk elementje op haar beurt bepaalde eigenschappen heeft. Deze benadering heeft twee voordelen:

- het bindmiddel bestaat uit verschillende componenten (cement, bindtijddregelaar, vliegas, silica fume) met elk een eigen korrelgrootteverdeling en reactiekinetiek;
- de cementkorrels bestaan uit verschillende klinkerfasen die corresponderen met de mineralogische samenstelling.

Het nadeel van een discreet model is, dat meer reken- en geheugen capaciteit nodig is dan voor een continu model. Dankzij de snelle ontwikkelingen van PC's zijn deze factoren echter steeds minder beperkend geworden. Het hier beschreven CEMHYD3D is een geavanceerd model waarin elk elementje zowel een fysische als een chemische toestand heeft met de daarbij behorende materiaaleigenschappen zoals onder meer reactiviteit, oplosbaarheid en soortelijke warmte. Met dit model kunnen eveneens sterkte- en temperatuurontwikkeling beschreven worden, ook wanneer vliegas of silica fume is toegepast. Daarnaast produceert het model een gedetailleerde 3D-microstructuur, waaruit eenvoudig allerlei macroscopische eigenschappen zijn te bepalen.

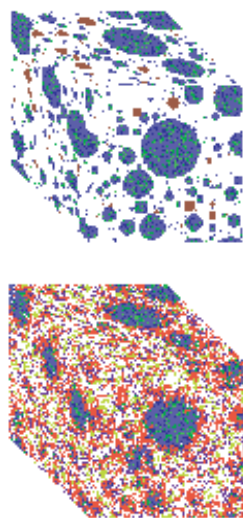
Werking CEMHYD3D

In het hydratatiemodel wordt de microstructuur van een hydraterende cementpasta voorgesteld als een driedimensionale box van 100 x 100 x 100 pixels, die elk een volume van 1 mm³ representeren. De simulatie bestaat uit de volgende drie stappen.:

Invoer gegevens

De gebruiker kan elk willekeurig mengsel samenstellen door het opgeven van een water-bindmiddelfactor en de massafracties van de gewenste componenten cement (waarvan een deel bestaat

1 | De ontwikkeling van een microstructuur in CEM-HYD3D; beginsituatie en eindstructuur na 700 hydratatiecycli



uit bindtijdregelaar), vlieg-as, silica fume en inert materiaal. Aan de hand van een zeefcurve of een Rosin-Rammler [3] korrelgrootteverdeling kan een lijst van 20 korrelfracties worden opgegeven, variërend in diameter van 1 tot 39 μm in stappen van 2 mm. De (mineralogische) samenstelling van elke afzonderlijke component in het bindmiddel kan ook worden opgegeven.

Genereren beginstructuur

Met behulp van de ingevoerde informatie wordt de 3D-box at random opgevuld met 'bolvormige' deeltjes van verschillende diameter, elk opgebouwd uit een groep pixels. Een deeltje met een diameter van 3 mm bestaat bijvoorbeeld uit een kubus van $3 \times 3 \times 3$ pixels minus de 8 pixels op de hoekpunten. Aan elke pixel in de 3D-box wordt een zogeheten *fase* toegekend. In een beginstructuur zijn dat de klinkerfasen C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF en de overige fasen gips, anhydriet, water (porositeit), puzzolaan en inert materiaal. De klinkerfasen kunnen volledig homogeen worden verdeeld over alle cementdeeltjes volgens de opgegeven klinkermassafracties. De aanwezigheid van toeslagmateriaal wordt gesimuleerd door een inerte balk in het midden van de box te plaatsen, voordat alle deeltjes worden geplaatst.

Berekening ontwikkeling microstructuur

De simulatie van het hydratatieproces gebeurt volgens het prin-

cipe van een cellulaire automaat. Dit betekent dat de fasen van elke pixel in de 3D-box continu gecontroleerd en aangepast worden volgens een set oplos-, diffusie-, reactie- en precipitatieregels. Deze regels beschrijven feitelijk de fysische en chemische processen die plaatshebben. Op deze manier wordt de ontwikkeling van een microstructuur gesimuleerd.

De simulatie is opgebouwd uit zogenaamde *hydratatiecycli*, waarin telkens een nieuw deel van het bindmiddel in oplossing gaat en reageert. Elke hydratatiecyclus begint met een scan door de gehele microstructuur om te bepalen welke pixels in oplossing zullen gaan. Als een klinkermateriaal in oplossing gaat, worden in dezelfde stap de bijbehorende hydratatieproducten gegenereerd. De meest karakteristieke hydratatiereactie is die van C_3S , waarbij calciumsilicaathydraat (CSH) en calciumhydroxide (CH) worden gevormd. Het volume aan opgeloste hydratatieproducten wordt weergegeven door een corresponderend aantal diffunderende pixels. Deze pixels bewegen volledig willekeurig en stap voor stap door het water, totdat ze neerslaan of met andere componenten verder reageren.

Na een groot aantal diffusiestappen wordt de volgende hydratatiecyclus gestart, waarbij nieuwe diffunderende pixels aan het systeem worden toegevoegd. De

vaste hydratatieproducten hebben in het algemeen een groter volume dan de vaste uitgangsp producten. Hierdoor wordt een deel van het oorspronkelijke volume aan water vervangen door vaste producten en ontstaat er een steeds dichtere structuur. Hierdoor zal de microstructuur in de loop van de tijd steeds minder veranderen en er ontstaat een soort evenwichtssituatie. Het aantal doorlopen hydratatiecycli in de simulatie komt overeen met een werkelijk verstreken tijd. Op elk willekeurig tijdstip produceert het model een microstructuur, die bestaat uit de nog niet gereageerde componenten (cement, gips, water, enz.), reactieproducten (CH, CSH, ettringiet enz.) en een restant aan water (porositeit).

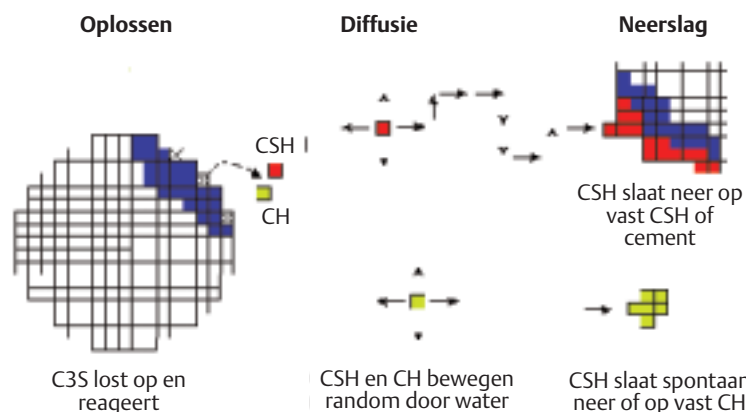
Analyse

Uit de verkregen microstructuur kunnen macroscopische eigenschappen worden bepaald zoals sterkte, doorlaatbaarheid en duurzaamheid. Tijdens de simulatie wordt precies bijgehouden hoeveel materiaal is omgezet.

Hieruit kan worden berekend hoeveel chemische krimp heeft plaatsgevonden en hoeveel warmte is vrijgekomen in het systeem. Omdat van alle componenten de soortelijke warmte bekend is, kunnen op deze manier ook temperatuurstijgingen worden beschreven. Wanneer de volumefracties en de soortelijke warmtes van zand en grind bekend zijn, kunnen op die manier zelfs temperatuurstijgingen in mortel- en betonspecie worden beschreven. Met behulp van het rijpheidsprincipe kan ook de hydratatie bij andere temperaturen en zelfs de hydratatie onder adiabatische omstandigheden worden berekend. Tot slot is het mogelijk de hydratatie zowel onder droge als onder waterverzadigde condities te simuleren.

2 | De stappen van een hydratatiecyclus in CEM-HYD3D, gebaseerd op de reactie waarbij gemiddeld $10 \mu\text{m}^3 \text{C}_3\text{S}$ (cement) + $13 \mu\text{m}^3$ water reageren tot $15 \mu\text{m}^3$ CSH (cementsteen) + $6 \mu\text{m}^3$ CH ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

N.B.: Het volume aan vaste producten neemt sterk toe, terwijl het totale volume licht afneemt.



Sterkteontwikkeling

Het is bekend dat de sterkteontwikkeling van mortel gerelateerd is aan de volumefractie porositeit en de volumefractie CSH. Zoals eerder besproken volgen deze volumefracties rechtstreeks uit de microstructuur die CEM-HYD3D genereert. Powers [8] definieert de zogenaamde gel/porositeits fractie X als het volume aan hydratatieproducten gedeeld door dat van de hydratatieproducten plus de porositeit en berekent deze als volgt:

$$X = \frac{0,68 \alpha}{0,32 \alpha + wcf} \quad (1)$$

Hierin is wcf de water-cementfactor en α de *hydratatiegraad*. De hydratatiegraad is de massafractie cement die op een bepaald tijdstip heeft gereageerd en is omgezet in de bijbehorende reactieproducten, met name CSH en CH.

De druksterkte van een mortel voldoet vervolgens aan de volgende relatie [5]:

$$f_c = f_0 \cdot X^n \quad (2)$$

Hierin is:

- f_c de druksterkte van normmortel (N/mm^2);
- f_0 de intrinsieke sterkte van de cementsteen;
- X de gel/porositeitsfractie.

Het model werd geijkt voor de cementen CEM I 32,5R en CEM I 52,5R. Daartoe werd het verloop van de hydratatiegraad experimenteel bepaald door middel van calorimetrie en door meting van de chemische krimp. Het geijkte model werd vervolgens gebruikt om de ontwikkeling van de hydratatiegraad α gedurende 28 dagen te berekenen. Met behulp van bovenstaande formules werd hieruit vervolgens de bijbehorende mortelsterkte berekend met de parameters $n = 2,2$ en $f_0 = 135 N/mm^2$ voor beide cementtypen. In figuur 3 staat de berekende sterkteontwikkeling uitgezet tegen de tijd. De meetpunten vol-

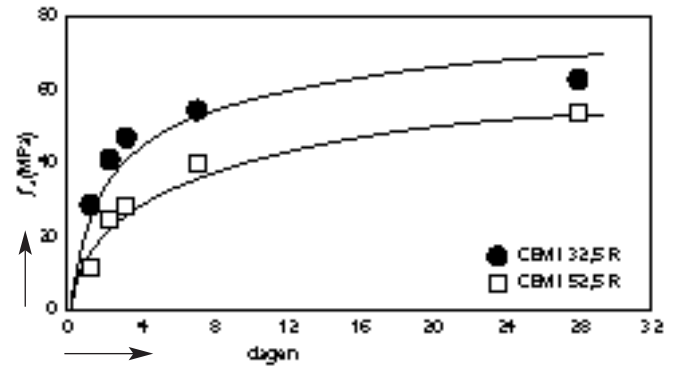
gen uit normsterkebepalingen, die werden uitgevoerd op standaard mortels ($wcf = 0,5$) volgens NEN-EN 196-1 [6]. Uit figuur 3 blijkt dat het sterkteverloop van beide cementtypes over langere termijn goed wordt beschreven door het model.

Doorlaatbaarheid en de rol van toeslagmateriaal

Bentz en Garboczi [7] hebben het hydratatiemodel gebruikt om veranderingen in doorlaatbaarheid en transporteigenschappen tijdens de ontwikkeling van de microstructuur te onderzoeken. Daartoe werd de verdeling van porositeit over de gehele structuur gevolgd. Door systematisch alle porositeitspixels langs te gaan, is eenvoudig te bepalen of het totale volume aan porositeit bestaat uit geïsoleerde clusters dan wel uit aaneengesloten clusters. Hoe groter het aandeel aaneengesloten clusters porositeit, hoe sneller transport kan plaatsvinden door het poriesysteem en hoe groter de doorlaatbaarheid is.

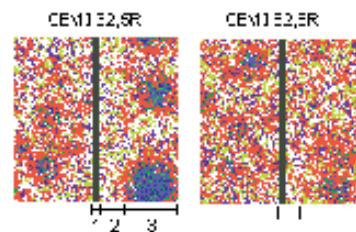
De cementmatrix in de nabijheid van de wand van een toeslagkorrel (zand of grind) verschilt van de bulksamenstelling. Dit is een gevolg van het verschil in orde van grootte tussen aggregaat (mm) en cement (μm). Om dit zogenaamde wandeffect te onderzoeken, kunnen simulaties worden uitgevoerd in de aanwezigheid van een inerte balk in de structuur. Deze balk representeert het toeslagmateriaal en wordt in de 3D-box geplaatst voordat alle korrels geplaatst worden. In de nabijheid van deze balk zijn de cementkorrels minder ideaal gepakt en zijn de diffusiemogelijkheden beperkter ten opzichte van de bulk.

Het model voorspelt dan inderdaad de aanwezigheid van een 'interfacial transition zone' (ITZ), een overgangszone tussen toeslagkorrel en cementmatrix. Rondom het toeslagmateriaal bevindt zich bijvoorbeeld meer



porositeit (water) en minder CSH (cementsteen). De dikte van de ITZ is afhankelijk van de fijnheid van de cement en kan verlaagd worden door het gebruik van vulstoffen zoals silica fume. Deze vullen de open ruimtes op langs de toeslagkorrels en kunnen reageren tot extra cementsteen. Deze oplossing wordt reeds toegepast bij zelfverdichtend beton en hogesterktebeton. Figuur 4 laat de modelresultaten zien, waaruit blijkt dat gebruik van een cement met een fijnere maling resulteert in een andere dikte en samenstelling van de ITZ.

3 | Berekende en gemeten normsterktes

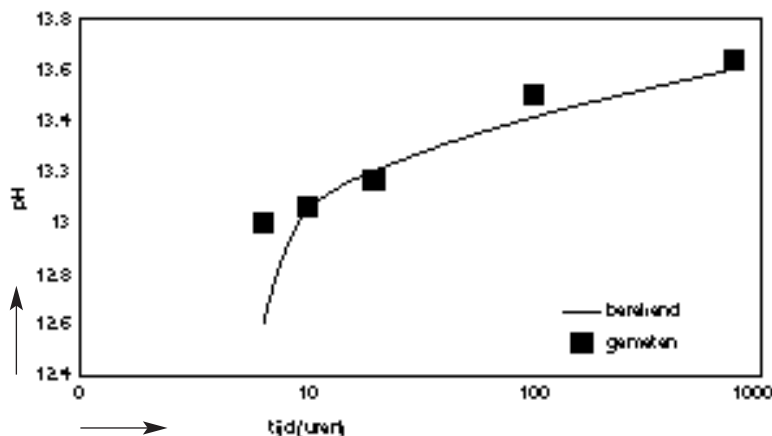


4 | Berekende ITZ voor verschillende cementtypen
1 = toeslagkorrelwand
2 = ITZ
3 = bulk cementmatrix

De ITZ is van belang voor de sterkte, doorlaatbaarheid en duurzaamheid van beton. De rol die de ITZ heeft op betonsterkte in relatie tot de eigenschappen van de toeslagkorrels wordt op dit moment uitvoerig onderzocht [8]. Het model is ook uitermate geschikt om de relatie tussen microstructuur en uitlogings- en diffusieverschijnselen te onderzoeken [9].

pH poriewater

Het model is zodanig uitgebreid dat het nu ook mogelijk is de ontwikkeling van de pH in het poriewater te berekenen [10]. Het bereiken van een hoge pH is

5 | pH-ontwikkeling
poriewater

belangrijk voor het verkrijgen van een duurzaam eindproduct. Verder is de pH een belangrijke parameter, omdat deze de reactiviteit van slak en poederkoolvliegassen bepaalt. Bij gebruik van cement als bindmiddel voor immobilisatie van reststoffen speelt de pH een belangrijke rol, omdat het de oplosbaarheid van veel voorkomende verontreinigingen bepaalt.

Het is bekend dat de pH wordt bepaald door het CH-evenwicht ($\text{pH} = 12,6$) en verder wordt verhoogd door de in de cement aanwezige alkaliën (Na^+ en K^+) tot een pH van ongeveer 13,6. Deze alkaliën bevinden zich in de cementkorrels en komen met de hydratatie vrij.

Het geijkte model werd gebruikt om de pH-ontwikkeling gedurende een langere termijn te berekenen. In figuur 5 wordt deze berekende pH-ontwikkeling vergeleken met pH metingen die zijn verricht door Pietersen [11]. Het betreft CEM I 32,5 R met een Na_2O equivalent van 0,66%. Uit figuur 5 blijkt dat in het traject tot 1000 uur hydratatie de pH goed kan worden voorspeld.

Praktisch nut*Bindmiddelreceptuur*

Verschillende samenstellingen van bindmiddelen (verschillende gehalten vlieggas en silica fume) kunnen eenvoudig doorgerekend worden om zo een optimaal resultaat te krijgen wat betreft prijs/prestatieverhouding. Het doseren van silica

fume is met name van belang bij de toepassing van hogesterktebeton. Een teveel aan silica fume draagt niet meer bij aan de sterkte, terwijl het wel de kosten van het bindmiddel verhoogt.

Het model voorspelt ook bij welke water-cementfactor onvoldoende water aanwezig zal zijn voor het bereiken van een goede eindstructuur. Zo is in een recent artikel van Bentz en Haecker [12] met behulp van CEMHYD3D aangetoond dat bij een water-cementfactor van 0,25 de maximaal haalbare hydratatiegraad na 160 dagen niet wordt bepaald door de korrelverdeling, maar door de water-cementfactor zelf. Dit zou betekenen dat wanneer dergelijk lage water-cementfactoren worden gebruikt (bijvoorbeeld bij hogesterktebeton), een grovere cement kan worden gebruikt. In een recent artikel [13] werden met behulp van CEMHYD3D de effecten van de korrelgrootteverdeling op de prestaties van mortel en beton beschreven. Uit modelberekeningen volgde dat het gebruik van fijnere cementen en de toepassing van superplastificeers de bindtijd vertragen. Uit de berekeningen volgde verder dat gebruik van fijnere cementen kan leiden tot een grotere fysieke krimp als gevolg van het hogere gehalte aan met luchtgevulde poriën.

Op de bouwplaats

Met het model zijn een aantal zaken goed te voorspellen zoals

hydratatiegraad, warmte- en sterkteontwikkeling, pH enz. In die zin is het model al zeer geschikt om hydrataties van diverse mengsels snel en goedkoop numeriek te simuleren en zo bijvoorbeeld ontkistingstijden te voorspellen. De berekende sterkteontwikkeling bij een constante temperatuur (adiabaat) kan gebruikt worden als referentie bij het bepalen van de rijpheid van een verhardend betonmengsel.

Daarnaast kunnen de effecten van verschillende toevoegingen en verhardingsomstandigheden goed voorspeld worden. De aanwezigheid van superplastificeerder kan bijvoorbeeld gesimuleerd worden door bij aanvang van de simulatie de korrels volledig los van elkaar, dan wel tegen elkaar aan te plaatsen. Een tekort aan water als gevolg van een slechte nabehandeling uit zich in het model door het ontstaan van luchtgevulde poriën en een belemmering van verdere hydratatie. Omdat het model precies voorspelt hoeveel water is geconsumeerd en welk volume de hydratatieproducten innemen, kan ook dit volume aan luchtgevulde poriën worden bepaald.

Duurzaamheid

Uit de 3D-eindstructuur die het model produceert is niet alleen het gehalte aan porositeit te halen, maar ook hoe deze porositeit verdeeld is. Dit is bepalend voor diffusie van componenten die het verharde materiaal aan kunnen tasten, zoals chloriden en sulfaten, maar ook zuren. Door systematisch volume-elementjes te verwijderen uit de digitale 3D-eindstructuur, kunnen afbraakprocessen gesimuleerd worden. Het model kan gebruikt worden om een bindmiddel te kiezen dat na verharding resulteert in een microstructuur, waarbij dit degradatieproces zo veel mogelijk wordt vertraagd [9].

Ontwikkelingen en conclusie

Om het aantal toepassingsmogelijkheden van het huidige model uit te breiden, zijn de volgende verbeteringen wenselijk.

1. Hoogovenslak: om de sterkteontwikkeling van hoogovencementen te modelleren, moeten de hydratatiereacties van hoogovenslak worden toegevoegd aan de huidige set reacties.
2. Schalen: De huidige schaal van 1 μm in het model is zeer geschikt voor onderzoek aan portlandcementen. Deze schaal resulteert in berekeningen van twee tot drie uur op een pentium PC. Eenvoudig opschalen van het model zou tot onaanvaardbare rekentijden leiden. Om toch onderzoek te kunnen doen naar eigenschappen op andere schalen (0,1 μm voor microcementen die worden gebruikt voor groutinjectie, millimeters voor zand en grind) kan informatie uit het huidige model gekoppeld worden aan informatie uit modellen die op een andere schaal zijn gebaseerd. Deze benadering wordt 'multiscale modelling' genoemd en is in ontwikkeling.
3. Brucietvorming: voor het bepalen van expansievervalsingsen is naast de ettringietvorming ook de vorming van bruciet uit MgO van belang. Vanuit China is belangstelling getoond voor deze vraag in verband met het cement dat in de Three Gorges Dam wordt toegepast.
4. Verontreinigingen: cement wordt in toenemende mate gebruikt als bindmiddel om reststoffen te immobiliseren. Deze reststoffen bevatten verschillende verontreinigingen, die de hydratatie beïnvloeden. In het kader van een promotieonderzoek wordt het model zodanig uitgebreid dat de poriewatersamenstelling bijge-

houden wordt (onder meer pH en calcium-, sulfaat- en chlorideconcentratie). Met deze informatie kunnen bijvoorbeeld neerslagvorming op de cementkorrel, de effecten daarvan op het hydratatieverloop en de eindstructuur worden voorspeld.

CEMHYD3D is een geavanceerd hulpmiddel dat zowel voor onderzoek als in de praktijk vele toepassingen heeft. De resultaten van numerieke modellering kunnen niet alleen worden gebruikt bij de voorspelling van eigenschappen van eindproducten, zoals constructieve elementen en immobilisaten, maar ook bij de ontwikkeling van nieuwe cementhoudende producten of bindmiddelrecepturen. De systematische opbouw van het model geeft het een grote flexibiliteit, waardoor de inbreng van andere materialen en vernieuwde kennis over het verhardingsproces zeer eenvoudig is.

N a w o o r d

De auteurs bedanken de heren M. de Loo en dr. ir.J. Blaakmeer van ENCI voor hun medewerking aan het onderzoek, het uitvoeren van de analyses, de sterktebepalingen en de calorimetrie. Ook bedanken de auteurs de heer H.M.Menkehorst van de TU Twente voor het bouwen van de opstelling en het aanmaken van de monsters voor het bepalen van de chemische krimp. ■

L i t e r a t u u r

1. Bentz, D.P., (1997), Three-Dimensional computer simulation of portland cement hydration and microstructure development, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1), p. 3-21.
2. Breugel, K. van, Numerieke simulatie van het verhardingsproces in cementgebonden materialen, *Cement* 1992, Nr. 7/8.
3. Taylor, H.F.W. (1997), Cement

chemistry (2nd Edition), Thomas Telford, London.

4. Bentz, D.P. and Garboczi, E.J. (1991), Simulation studies of the effect of mineral admixtures on the cement paste-aggregate interfacial zone, *ACI materials journal*, Vol. 88 No. 5, pp. 518-529.
5. Powers, T.C. (1962), 4th ISCC, Vol.2, p.577.
6. NEN-EN 196-1, Nederlands Normalisatie Instituut, Delft (1995).
7. Garboczi, E.J. and Bentz, D.P. (1992), Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials, *J. Mater. Sci* 27, p. 2083-2092.
8. Garboczi, E.J. and Bentz, D.P. (1998), Multiscale Analytical/ Numerical theory of the diffusivity of concrete, *Adv. Cem. Bas. Mat.* 8, p. 77-88.
9. Eijk, R.J. van and Brouwers, H.J.H. (1998), Study of the relation between hydrated portland cement paste and leaching resistance, *Cem. Concr. Res.* Vol. 28, No.6, p. 815-828.
10. Eijk, R.J. van en Brouwers, H.J.H., Prediction of cement porewater concentrations using a numerical cement hydration model, te verschijnen in *Cement & Concrete Research*.
11. Pietersen, H.S. (1993), Reactivity of fly ash and slag in cement, Ph.D. Thesis, Delft University of Technology.
12. Bentz, D.P. and Haecker, C-J. (1999), An argument for using coarse cements in high performance concretes, *Cem. Concr. Res.* 29, p. 615-618