文章编号:1007-9629(2023)07-0697-08

高强混凝土内养护效果的微观量化表征与分析

郭利霞 1,2,3 , 武 铮¹, 钟 凌 1,2,3,* , 张芳芳¹, 罗 云4 (1.华北水利水电大学水利学院,河南郑州 450046;2.河南水谷研究院,河南郑州 450046; 3.华北水利水电大学 河南省水环境模拟与治理重点实验室,河南 郑州 450002;4.河南省 信阳水文水资源勘测局,河南信阳 464000)

摘要:采用高吸水性树脂(SAP)作为混凝土内养护材料,通过纳米压痕试验,研究了养护龄期和SAP 掺量对内养护混凝土孔洞界面微观力学的影响,借助扫描电镜与能谱分析(SEM-EDS)表征混凝土 的内部物相及化学组成.结果表明:随着养护龄期的增加,SAP释水界面的弹性模量和硬度提高;掺 入SAP后,混凝土中的水化产物分布更加均匀;随着养护龄期的增加,水化产物含量逐渐增大,界面 更加致密;SEM-EDS测试结果与力学性能相吻合,说明SAP对高强混凝土具有积极影响. 关键词:高强混凝土;内养护;高吸水性树脂;微观特征;纳米压痕;SEM-EDS 中图分类号:TU528.31 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.07.001

Microscopic Quantitative Characterization and Analysis of Internal Curing Effect of High Strength Concrete

GUO Lixia^{1,2,3}, WU Zheng¹, ZHONG Ling^{1,2,3,*}, ZHANG Fangfang¹, LUO Yun⁴

(1. School of Water Conservancy, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, China; 2. Henan Water Valley Research Institute, Zhengzhou 450046, China; 3. Henan Key Laboratory of Water Environment Simulation and Treatment, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450002, China; 4. Xinyang Hydrological and Water Resources Survey Bureau of Henan Province, Xinyang 464000, China)

Abstract: Super absorbent polymer (SAP) was used as the internal curing material for concrete. Through the nanoindentation test, the effects of curing age and SAP content on the micromechanics of the cavity interface of the internally cured concrete were studied, and the internal phase and chemical composition of the concrete were characterized by scanning electron microscope and energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). The results show that the elastic modulus and hardness of the SAP water release interface increase with the increase of curing age. After adding SAP, the distribution of hydration products in concrete becomes more uniform. As the curing age increases, the content of hydration products gradually increases, and the interface becomes denser. The SEM-EDS test results are consistent with the test of mechanical properties, indicating that SAP has a positive impact on high-strength concrete.

Key words: high strength concrete; internal curing; super absorbent polymer (SAP); microscopic feature; nanoindentation; SEM-EDS

内养护印是依靠预湿的内养护材料在水化过程 中释放水分,减少高强混凝土自收缩和开裂,从而提 好而常被作为内养护材料²².通常通过抗压强度、自

高耐久性的方法.高吸水树脂(SAP)由于释水效果

收稿日期:2022-08-09;修订日期:2022-11-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52109154);河南省自然科学基金资助项目(202300410270)

第一作者:郭利霞(1982-),女,河南开封人,华北水利水电大学副教授,硕士生导师,博士.E-mail:guolx@126.com

通讯作者:钟 凌(1982—),男,湖南邵阳人,华北水利水电大学讲师,硕士生导师,博士.E-mail: 250514782@qq.com

收缩^[3]和电镜扫描(SEM)等分析 SAP 对混凝土这种 多相材料的内养护效应^[4-5]. 丁小平等^[6]通过建立混凝 土自干燥计算模型,实现了对内养护剂动态释水过 程的计算,为设计内养护混凝土配合比提供了新的 依据;胡传林等^[7]介绍了混凝土微观力学性能的表征 方法,为从微观角度探究混凝土性能提供了新途径. 纳米压痕技术常被用于水泥基材料各相微结构的力 学表征^[8-13];华培成^[14]基于水泥基材料纳米压痕试验 数据,选用 K-均值聚类算法检测分析了材料中各物 相的弹性模量、硬度及含量.

本文从量化内养护混凝土微观力学特性,研究 其与宏观力学特性间的关系入手,采用纳米压痕技 术探究混凝土掺入SAP后释水界面的硬度和弹性模 量,同时利用扫描电镜与能谱分析(SEM-EDS)探测 材料的物相及分布特征,将微观表征技术与材料性 能相匹配,以实现内养护混凝土材料微观物相的划 分及微观性质的直接测量.

1 试验

1.1 原材料及样品制备

水泥采用 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥;粗骨料为 碎石,粒径为 5~20 mm,连续级配,其物理性质见表 1;细骨料为河砂,粒径为 0.35~4.75 mm;掺合料采 用矿渣、粉煤灰和硅灰,其中矿渣和粉煤灰性能指标 符合 GB/T 18046—2017《用于水泥、砂浆和混凝土 中的粒化高炉矿渣粉》和 GB/T 1596—2017《用于水 泥和混凝土中的粉煤灰》规定;减水剂为聚羧酸减水 剂,掺量(质量分数,文中的含量、组成等除特别注明 外均为质量分数)为0.1%(以水泥和各掺合料的总质 量计);高吸水树脂(SAP)购自佰斯特环保材料公 司,材料外形呈白色颗粒状,吸水倍率为400~500 g/ g,粒径为 0.15~0.25 mm(60~100 目),掺量为 0.36%(以水泥和各掺合料的总质量计).水泥及各掺 合料的主要化学组成见表 2.

表1 粗骨料的物理性质 Table 1 Physical properties of coarse aggregates

Project	Apparent density/ $(kg \cdot m^{-3})$	Bulk density/ $(kg \cdot m^{-3})$	Void ratio(by volume)/ $\%$	Mud content(by mass)/ %	Water absorption(by mass)/%
Standard	>2 500	>1 350	<47	<0.5	
Measured	2 640	1 720	40	—	1.2

	表 2	水泥及各掺合料的主要化学组成
Table 2	Main cher	mical compositions of cement and each admixture
		. /0/

								<i>w</i> //0
Material	SO_3	${\rm SiO}_2$	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	CaO	MgO	$\rm K_2O$	Na ₂ O
Cement	2.46	24.13	3.65	9.25	51.27	4.98	0.79	1.95
Slag		32.83	1.09	14.44	41.05	6.44		
Fly ash	0.42	50.25	5.35	34.20	4.50	0.50	1.20	0.80
Silica fume		90.48	1.87	1.27	2.59	0.91		

混凝土的配合比见表3,水灰比均为0.34.先将饱 和吸水的SAP与各胶凝材料加水拌和后加入砂石,再 次搅拌均匀;然后倒入尺寸为 φ35×20 mm的模具 中,并置于振动台振动2 min,在(20±5)℃、相对湿 度 45% 的室内环境静置 24 h 后拆模;最后放入 (20±2)℃、相对湿度 95% 的标准养护室内养护 3、7 d.养护结束后,先使用不同粒度的粗砂纸对 试件表层进行粗磨,随后将其放入金相抛磨机进行研磨与抛光,保证试件表面粗糙度在100 nm 以内.

1.2 试验

1.2.1 纳米压痕试验

纳米压痕测试原理示意图及荷载-位移(P-h)曲 线如图1所示.由图1可见:压头压入试样表面后,荷载 (P)持续增大,当达到最大荷载(P_{max})时,所对应的压痕 深度为最大压痕深度(h_{max});将P完全卸载至零时,所对 应的压痕深度为残余压痕深度(h_f),两者之差即为压 痕接触深度(h_c);S为卸载曲线初期的斜率.

1.2.2 微观形貌和能谱分析

采用QUANTA-650型环境扫描电镜(ESEM)获得试样的微观形貌照片和EDS图谱^[15-16].立方体试样体积

1 ... / ... 3

表 3 混凝土的配合比 Table 3 Mix proportions of concretes

										Kg/ 111
No.	Cement	Slag	Fly ash	Silica fume	Water	Sand	Coarse aggregate	SAP (dry weight)	Pre-water absorption	Water reducing agent
HSC	371.2	79.6	53.0	26.4	180.0	625.0	1 065.0	0	0	0.5
HSC10	371.2	79.6	53.0	26.4	180.0	625.0	1 065.0	1.6	32.0	0.5



Fig. 1 Principle sketch map and load-displacement curve of nano indentation test

约为1cm³,在电压25~30kV、最大电流200nA、工作距离10mm及停留时间150s条件下捕获SEM照片.

1.3 试验方案

先通过纳米压痕试验对不同养护龄期的内养护 混凝土力学性能展开研究,再运用SEM-EDS工具研 究材料的物相及分布特征.采用6×6点阵(间距为 40μm)对试样进行纳米压痕试验,打点位置如图2所 示,其中最大载荷为500mN、单点加载时间为25s、 保持荷载时间为10s.试验循环5次,以消除微观 蠕变.



图 2 试样压痕试验区域照片 Fig. 2 Photographs of indentation test area of samples

2 结果与讨论

2.1 不同养护龄期内养护混凝土的微观特性量化 分析

2.1.1 养护龄期对内养护混凝土微观力学的影响

以试样 HSC10为研究对象,为确保试验数据的 可靠性,对养护龄期分别为3、7d时的试样各进行3 组,共6组纳米压痕试验,对比不同养护龄期对内养 护混凝土的养护效果.由于微观试验精度要求较高, 试验环境等影响会产生无效数据,选取6组试验中无 效点占比最少的数据.本试验所选用的2组纳米压痕 数据中无效点数分别为3个和2个,占总压痕点数的 8.3%和5.6%,数据合理可靠.

将纳米压痕结果绘制为弹性模量与硬度分布云 图,如图3所示.由图3可见:界面为内养护混凝土中 的薄弱环节,孔隙较多,其弹性模量介于水泥石和孔 洞之间,随着养护龄期的增加,内养护范围内界面的 弹性模量逐渐增大;3d龄期时孔周围的物相分布不 均匀,SAP周围的低密度水化硅酸钙凝胶(LD C-S-H)居多,并夹杂孔隙;7d龄期时,SAP周围仍 被LD C-S-H包围,但高密度C-S-H凝胶(HD C-S-H)增多,且原夹杂孔隙被填充,结构变得密实. 这说明7d龄期时,SAP周围的硬度高于3d龄期试 样,并且随着水泥水化的进行,各物相的硬度值呈现 一定的增长.

图4为SAP的释水过程示意图.由于SAP本身 释水^[17]且强度不高,内养护混凝土内孔隙率增高,宏 观力学性能降低.随着水泥水化的进行,SAP释水导 致水分迁移至界面,但该界面并非十分致密,越靠近 SAP孔隙的位置,结构愈发稀疏,表明水化界面是由 于水泥基体中的离子在SAP释水过程中扩散到SAP 孔后,逐渐发生反应所形成的.根据模量云图颜色变 化及弹性模量相对值(图3)可知,当养护龄期增加 时,水化产物C-S-H的逐渐沉积促使SAP孔隙面积









减小,试样结构更加致密,其弹性模量增加.

根据纳米压痕试验,分别统计了3、7d养护龄期下3组试样的测试结果,通过计算孔隙、未水化物、水化产物C-S-H和Ca(OH)2在纳米压痕有效测区的面积占比(以下均为平均值)可知:随着养护龄期的增加,试样孔隙率由19.4%下降到13.9%,总体下降5.5%;3d龄期时未水化颗粒体积分数为13.9%,7d

龄期时未水化颗粒体积分数为8.3%,总体减小5.6%;水化产物C-S-H在3d龄期时体积分数为50.0%,7d龄期时体积分数为66.7%,总体增加了16.7%;当养护龄期为3d时,水化产物Ca(OH)₂的体积分数为16.7%,龄期为7d时体积分数为11.1%,减小了5.6%,养护龄期的增加使得Ca(OH)₂含量减少.以上表明,随着养护龄期的增加,试样内水化界面逐渐致密,减少了SAP释水产生的孔隙数量,补偿了原本薄弱的SAP与水泥基体之间的界面.

2.1.2 基于能谱线扫描识别物相并表征化学组成

为探究内养护混凝土中不同水化产物元素含量 的规律,通过EDS扫描得到不同水化产物元素含量 及分布规律,如图5所示.由图5可见:(1)养护龄期 为3d时,在0~40 µm范围内试样HSC10的n(Ca)/ n(Si)介于0.8~1.5之间,这是由于3d龄期时水泥水 化反应不充分,该范围内的物相是处于扩散阶段的 C-S-H凝胶;40~60 µm和160~190 µm范围内,Si含 量处于峰值,Ca含量较少,为未完全水化的硅灰和粉 煤灰;养护龄期为3d时,试样中的元素分布不均匀, 原因是试样中产生了多个物相,其中包括C-S-H凝



胶、粉煤灰颗粒和孔隙等.(2)养护龄期为7d时,在 0~50 μm范围内,试样HSC10的n(Ca)/n(Si)约为 1.5,生成了较多的C-S-H凝胶,水化反应较充分;在 60~70 μm范围内,Ca、Si含量较为接近,SAP释水后 促进了该处的水化反应.这表明,7d龄期时试样 HSC10中的元素分布较3d龄期时均匀,水化产物 C-S-H逐渐增多,形成了较为致密的水化界面,与纳 米压痕测试结果吻合较好.

2.2 内养护机制的微观量化分析

2.2.1 内养护材料对混凝土微观力学的影响

选取7d养护龄期时的试样HSC和HSC10进行 纳米压痕试验,并将试验数据绘制成云图,如图6所示.



Fig. 6 Elastic modulus and hardness distribution cloud maps of sample HSC and HSC10

由图 6 可见:试样 HSC 孔洞周围的物相较不均 匀,并存在少量孔隙;而试样 HSC 10 孔洞周围的物相 较均匀,且随着压痕点与 SAP 孔洞之间横向距离的增 大,其弹性模量及硬度值呈现逐渐增大趋势.SAP 在 混凝土内释放出预先吸收的水分,使 SAP 孔洞周围基 体的水化反应更加充分,水化产物更加致密.以上表明,内养护材料SAP使其孔洞周围的水化界面更加致密,提高了高强混凝土孔隙周围的弹性模量及硬度. 2.2.2 基于扫描电镜的物相识别与分析

图7为7d养护龄期时试样HSC和HSC10的



(a) HSC, 1000×

(b) HSC,8000×





SEM照片.由图7可见:(1)试样HSC内有较多微小 裂缝和孔隙,其内部除了若干片状Ca(OH)。晶体外, 还有若干球形的未水化硅灰与粉煤灰颗粒,这是因 为水泥浆体在硬化过程中自身水分会随之减少,导 致试样内产生较多微小裂隙,结构松散.(2)试样 HSC10较HSC更为密实,这是由于内养护材料掺入 后,其孔洞周围基体的水化反应较为充分;虽然仍存 在微小裂缝和若干未水化颗粒,但由于密实的水泥 水化产物将未水化颗粒紧紧包围,结构密实度显著 提升,结构整体的宏观强度得以提高.(3)在试样 HSC10中可观察到大量网络状C-S-H凝胶及少量被 C-S-H凝胶包裹的细长针棒状物——钙钒石(AFt), 形成了良好的结构:另外由于Ca(OH)。晶体沉积于 C-S-H中,虽然其形貌不易辨认,但仍可观察到若干 多边片状的Ca(OH)。晶体.由此说明,随着SAP的掺 入,混凝土结构变得更加密实,与其力学性能规律相 一致.

2.2.3 基于能谱线扫表征生成物分布特征

为观察内养护材料SAP释水后界面周围的水化 情况,对试样HSC和HSC10进行EDS线扫描,图谱 见图 8. 分析图中试样 HSC 的元素含量变化可知:在 30~38 µm 范围内, Ca的原子百分比为Si的2倍, 此 处为未水化物硅酸二钙(C2S);在70~80 µm范围内, 观察到少量的 C-S-H 凝胶;在 90~100 µm 处, Ca含 量丰富,为未水化物硅酸三钙(C₃S);在100~150 μm 范围内,试样中的元素分布分散,呈现不均匀性.总 体上看,Si含量最大,其原子百分比为20.52%,其次 为Ca,其原子百分比为16.28%,这是由于试样中的 粉煤灰与硅灰未完全水化,导致少量水化产物、未水 化颗粒、C3S及孔隙等多相产生.观察试样HSC10的 EDS线扫描图谱可知:在0~25 µm内试样范围内中 的元素含量处于低峰,是试样内SAP释水后体积缩 小所留下的孔洞;在25~60 µm的SAP孔洞界面处, n(Ca)/n(Si)为1.5~2.0,有大量C-S-H凝胶生成;在





80~110 μm 范围内, n(Ca)/n(Si)近似为1.0,此处为 处于扩散期的C-S-H凝胶;线扫描图中部分区域Si 含量依旧较大,这是由于试验养护龄期为7d,未达到 粉煤灰、硅灰等完全反应时间,但纵观全图Ca的原子 百分比明显提高,为22.94%,Si的原子百分比为 15.51%,总体水化产物C-S-H增多,水化反应更加 充分.

综上所述,掺入内养护材料SAP的试样HSC10 总体上元素分布较试样HSC更加均匀,水化产物含 量增大,孔洞界面更加紧密,进一步说明内养护材料 SAP的掺入对高强混凝土的力学性能有积极影响.

3 结论

(1)随着养护龄期的增加,内养护混凝土中的凝 胶产物含量增大.在水化反应作用下,随着压痕点与 SAP孔隙点之间横向距离的增大,混凝土的弹性模 量及硬度均出现逐渐增大的趋势,表明随着水化程 度的加深,内养护混凝土中各物相的弹性模量和硬 度有一定增长.

(2)掺入SAP后,混凝土内C-S-H凝胶等水化产物含量增加,水化生成物的逐渐沉积促使SAP孔隙面积减小,SAP孔洞周围界面结构更加致密,改善了多孔、多裂隙结构.

(3)随着 SAP 材料促进孔洞界面的水化反应,水 化产物含量较未掺 SAP 的混凝土试样明显增多,说 明 SAP 的掺入对混凝土内部水化反应具有积极作 用,对高强度混凝土的抗压性和耐久性有明显改善.

参考文献:

- [1] DHIR R K, HEWLETT P C, LOTA J S, et al. An investigation into the feasibility of formulating 'self-cure' concrete[J].Materials and Structures, 1994, 27(10):606-615.
- [2] 王立成,张磊. 混凝土内养护技术研究进展[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(6):1471-1478.
 WANG Licheng, ZHANG Lei. Research progress on concrete internal curing technology[J].Journal of Building Materials, 2020, 23(6):1471-1478. (in Chinese)
- [3] 申爱琴,杨景玉,郭寅川,等.SAP内养生水泥混凝土综述[J]. 交通运输工程学报,2021,21(4):1-31.
 SHEN Aiqin, YANG Jingyu, GUO Yinchuan, et al. Review on cement concrete internally cured by SAP[J].Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2021, 21(4):1-31. (in Chinese)
- [4] 郭利霞,张芳芳,王明华,等.内养护高强混凝土自收缩性能研究[J].结构工程师,2021,37(3):145-150.
 GUO Lixia, ZHANG Fangfang, WANG Minghua, et al. Study on shrinkage properties of high strength concrete with silica fume internal curing[J]. Structural Engineers, 2021, 37(3):145-150.

(in Chinese)

[5] 吴庆,朱袁洁,许耀,等.基于 SEM 和 XRD 微观测试下单掺矿 物掺合料透水混凝土性能分析[J]. 江苏科技大学学报(自然科 学版), 2020, 34(3):112-118.
WU Qing, ZHU Yuanjie, XU Yao, et al. Performance analysis of permeable concrete with single mineral admixture based on SEM and XRD micro-tests[J]. Journal of Jiangsu University of

112-118.(in Chinese)
[6] 丁小平,张君,韩宇栋,等.考虑内养护剂动态释水的混凝土自 干燥计算模型[J].建筑材料学报,2022,25(3):242-247.
DING Xiaoping, ZHANG Jun, HAN Yudong, et al. Calculation model of concrete self-desiccation considering dynamic water release of internal curing agent[J]. Journal of Building Materials,

Science and Technology (Natural Science), 2020, 34(3):

[7] 胡传林,李宗津,王发洲.混凝土微观力学基础研究进展及应用展望[J].工程力学,2021,38(4):1-7,92.
HU Chuanlin, LI Zongjin, WANG Fazhou. Progress and application prospect on fundamental research on concrete micromechanics[J].Engineering Mechanics, 2021, 38(4):1-7,92. (in Chinese)

2022, 25(3):242-247. (in Chinese)

- ZHANG J L, ZAEFFERER S. Influence of sample preparation on nanoindentation results of twinning-induced plasticity steel[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2021, 28(5):877-887.
- [9] CONSTANTINIDES G, ULM F J, VAN VLIET K. On the use of nanoindentation for cementitious materials[J]. Materials and Structures, 2003, 36(257):191-196.
- [10] 盖海东,冯春花,董一娇,等.纳米压痕技术应用于水泥基材料的研究进展[J].材料导报,2020,34(7):7107-7114.
 GAI Haidong, FENG Chunhua, DONG Yijiao, et al. A review on the application of nanoindentation in the research of cement-based materials [J]. Materials Reports, 2020, 34(7): 7107-7114. (in Chinese)
- [11] CONSTANTINIDES G , RAVI CHANDRAN K S , ULM F J, et al. Grid indentation analysis of composite microstructure and mechanics: Principles and validation [J]. Materials Science & Engineering A, 2006,430(1/2):189-202.
- [12] 周伟玲,孙伟,陈翠翠,等.应用纳米压痕技术表征水泥基材料 微观力学性能[J].东南大学学报(自然科学版),2011,41(2): 370-375.

ZHOU Weiling, SUN Wei, CHEN Cuicui, et al. Characterization for micro mechanical properties of cementitious materials by nanoindentation technique[J].Journal of Southeast University(Natural Science), 2011, 41(2):370-375. (in Chinese)

 [13] 高岳毅,张亚梅,胡传林,等.用纳米压痕复合扫描电子显微镜 分析水泥砂浆中单一组相的力学性能[J].硅酸盐学报,2012, 40(11):1559-1563.

GAO Yueyi, ZHANG Yamei, HU Chuanlin, et al. Nanomechanical properties of individual phases in cement mortar analyzed using nanoindentation coupled with scanning electron microscopy[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(11):1559-1563. (in English)

- [14] 华培成.水泥基材料微观力学性能的纳米压痕表征与多相分析
 [D].上海:上海交通大学, 2019.
 HUA Peicheng. Micromechanical properties of cementtitious materials characterized by nanoindentation and multiphasic analysis
 [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019. (in Chinese)
- [15] BENHIBA F, BENZEKRI Z, GUENBOUR A, et al. Combined electronic/atomic level computational, surface (SEM/EDS), chemical and electrochemical studies of the mild steel surface by quinoxalines derivatives anti-corrosion properties in 1 mol·L⁻¹ HCl solution[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28 (5):1436-1458.
- [16] 孔德军,王进春,郭皓元,等. 阴极弧离子镀 TiCN 涂层的 SEM-EDS 面扫描与线扫描分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(12):3000-3004.
 KONG Dejun, WANG Jinchun, GUO Haoyuan, et al.

SEM-EDS plane scan and line scan analysis of TiCN coatings by cathodic arc ion plating [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(12):3000-3004. (in Chinese)

[17] 何锐,谈亚文,薛成,等.以高吸水性树脂为混凝土内养护剂的 研究进展[J].中国科技论文,2019,14(4):464-470.
HE Rui, TAN Yawen, XUE Cheng, et al. Research progress of superabsorbent polymers as internal curing agent in concrete[J]. China Science Paper, 2019, 14(4):464-470. (in Chinese)