

文章编号:1007-9629(2026)01-0028-11

## 不同内部湿度下硬化水泥浆体的徐变特性

王力兴, 马刚, 唐卓\*, 谢友均, 龙广成

(中南大学土木工程学院, 湖南长沙 410075)

**摘要:**通过开展宏观与微观徐变试验,结合低场核磁共振( $^1\text{H-NMR}$ )与氮吸附测试,系统研究了不同内部相对湿度(10%~98%)条件下硬化水泥浆体的徐变特性及其湿度响应机制。结果表明:随着内部相对湿度的降低,硬化水泥浆体的徐变变形逐渐减小,徐变模量显著提高,特征时间相应缩短;在10%~98%相对湿度范围内,徐变模量与相对湿度之间符合抛物线函数关系,基于此建立的徐变模量-相对湿度依赖模型表现出良好的预测能力;随着内部相对湿度下降,凝胶孔与过渡孔的孔隙体积及其水饱和度均呈下降趋势;徐变模量与凝胶孔水饱和度呈强线性负相关,与过渡孔水饱和度则呈现抛物线型关系。

**关键词:**硬化水泥浆体;徐变特性;孔隙特征;湿度响应机制;依赖关系模型

中图分类号:TU525

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2026.01.003

## Creep Characteristics of Hardened Cement Paste under Different Internal Humidity

WANG Lixing, MA Gang, TANG Zhuo\*, XIE Youjun, LONG Guangcheng

(School of Civil Engineering, Central South University, Changsha 410075, China)

**Abstract:** Macroscopic and microscopic creep tests were conducted, combined with low-field nuclear magnetic resonance  $^1\text{H-NMR}$  and nitrogen adsorption tests, to systematically investigate the creep characteristics and humidity response mechanisms of hardened cement paste under different internal relative humidity conditions (10%–98%). The results indicate that as the internal relative humidity decreases, the creep deformation of hardened cement paste gradually decreases, the creep modulus significantly increases, and the characteristic time shortens accordingly. Within the relative humidity range of 10%–98%, the relationship between creep modulus and relative humidity conforms to a parabolic function. Based on this, a creep modulus-relative humidity dependency model was established, demonstrating good predictive capability. With decreasing internal relative humidity, both the pore volume and water saturation of gel pores and transition pores show a declining trend. The creep modulus exhibits a strong negative linear correlation with the water saturation of gel pores, while its relationship with the water saturation of transition pores follows a parabolic pattern.

**Key words:** hardened cement paste; creep characteristic; pore structure; humidity-responsive mechanism; dependency model

徐变作为混凝土的重要时变特性,其效应贯穿于混凝土结构的整个建造和服役阶段,对结构安全和使用功能具有不容忽视的影响。研究表明,混凝土的徐变行为与其内部相对湿度密切相关<sup>[1]</sup>。

Troxell等<sup>[2]</sup>通过长达23 a的试验发现,在不同初始相对湿度(50%、70%与100%)环境中,混凝土达到湿度平衡后的徐变速率基本一致;而Brooks<sup>[3]</sup>在30年长期研究中则指出,湿储存试件(相对湿度为65%与

收稿日期:2025-04-14;修订日期:2025-05-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52208300)

第一作者:王力兴(2001—),男,四川自贡人,中南大学硕士生。E-mail:Lixing7363@163.com

通讯作者:唐卓(1991—),男,湖南长沙人,中南大学副教授,硕士生导师,博士。E-mail:Zhuo.tang@csu.edu.cn

100%) 在平衡状态下的徐变速率反而更高,表明湿度对徐变的影响机制尚存争议。随着测试技术的进步, Frech-Baronet 等<sup>[4-5]</sup>采用仪器化压入技术,揭示了不同湿度条件下水化硅酸钙(C-S-H)凝胶与硬化水泥浆体在纳观与微观尺度上的徐变发展规律。该技术将传统需数月甚至数年的徐变试验缩短至 1 min 以内,显著提高了试验效率。

目前,关于湿度对混凝土徐变影响的研究仍较为有限,水分在徐变过程中的作用机制尚未完全明确。考虑到混凝土徐变主要源于硬化水泥浆体,而骨料则对其产生约束作用<sup>[5-6]</sup>,本研究通过单轴压缩徐变试验与微米压痕试验,系统测定不同内部相对湿度(10%~98%)条件下硬化水泥浆体的徐变特性;结合低场核磁共振(<sup>1</sup>H-NMR)与氮吸附试验,分析不同湿度状态下的硬化水泥浆体孔隙结构及水分分布特征,进而揭示硬化水泥浆体徐变的湿度响应机制。

## 1 试验

### 1.1 试件制备

试验采用基准水泥作为原材料,其化学组成(质量分数,本文凡涉及组成、含量等除特别说明外均为质量分数或质量比)见表 1,粒度分布如图 1 所示。控制水灰比为 0.4,将水泥浆体浇筑于  $\phi 50 \times 100$  mm 的圆柱形模具中。测得浆体初凝时间为 215 min,终凝

时间为 352 min。为减少泌水影响,在终凝前每 30 min 对浆体进行 1 次手动搅拌并振捣密实<sup>[5]</sup>。试件经 24 h 脱模后,置于饱和石灰水中进行标准恒温养护,养护周期为 4 个月。基于 3 个平行试件的测试结果,其在 28、56、120 d 龄期时的抗压强度分别为 47.60、50.80、56.02 MPa,弹性模量分别为 19.17、20.68、21.33 GPa。养护结束后,对试件进行加工处理:将两端打磨平整,以减小单轴压缩徐变试验中的弯曲效应;同时钻取直径约 20 mm 的芯样,用于微米压痕徐变测试<sup>[7]</sup>。另制备  $\phi 50 \times 10$  mm 的圆片试样用于 <sup>1</sup>H-NMR 分析,并切割获取尺寸小于 5 mm、质量约 1 g 的样品用于氮吸附测试。所有试样在测试前均经显微镜检查,剔除存在微裂纹的不合格试件。

所有试件及样品分别置于由不同饱和盐溶液控制的恒定相对湿度环境中,具体相对湿度( $\varphi$ )如表 2 所示<sup>[8]</sup>。在饱和盐溶液制备过程中,通过加入过量盐分形成过饱和溶液,从而确保即使试件中水分释放,溶液仍能维持饱和状态,使环境箱内  $\varphi$  保持稳定。实际监测数据显示,环境箱内部  $\varphi$  在连续一周内保持稳定,具体变化情况如图 2 所示。试件质量每周定期监测,若连续 7 d 内其质量变化小于 0.1%,则认为试件已达到恒定质量,即内部相对湿度与环境相对湿度平衡。用于单轴压缩徐变试验的圆柱试件相对湿度平衡时间较长,约需 5 个月。因此,所有宏观与微观试验均在试件龄期 240 d 时进行。

表 1 水泥的化学组成

Table 1 Chemical composition (by mass) of cement

Unit: %											
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
61.44	18.99	3.88	3.54	3.33	0.82	3.21	0.93	0.29	0.29	0.08	0.06

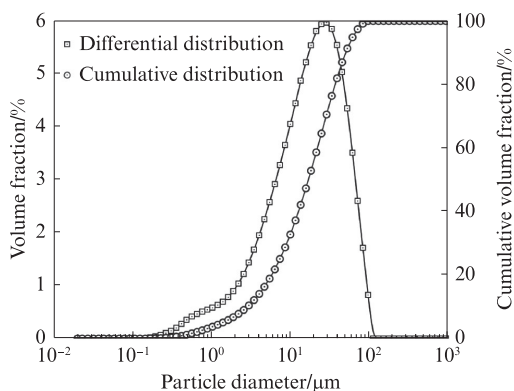


图 1 水泥粒度分布曲线

Fig. 1 Particle size distribution curves of cement

### 1.2 宏观试验

在单轴压缩徐变试验中,采用薄膜对已达到湿度平衡的圆柱试件进行密封处理,以防止试验过程

中试件与外界环境发生湿度交换。试验装置布置如图 3 所示,通过在试件相对两侧各设置 1 个百分表测量轴向变形,并以两者的平均读数作为徐变应变值。试验采用应力强度比 0.3 进行荷载控制<sup>[9-11]</sup>,不同湿度下水泥净浆试件(以“RH+ $\varphi$ ”命名,RH10%表示在  $\varphi=10\%$  下,试件达到湿度平衡)的具体加载力值见表 3,持续观测时间为 90 d。每组徐变试验均配置相应的收缩试验组,其试件尺寸、形状及处理条件与徐变试件保持一致。每个相对湿度条件下进行 2 组平行试验,最终结果取平均值。由于本研究采用的硬化水泥浆体圆柱试件为非标准试件,其湿度平衡后的弹性模量参照 GB/T 50081—2019《混凝土物理力学性能试验方法标准》中静力受压弹性模量试验方法进行测定。每个相对湿度条件下取 3 个试件进行测试,以平均值作为该条件下的弹性模量代表值。

表2 用于控制相对湿度  $\varphi$  的饱和盐溶液

Table 2 Saturated salt solutions used to control relative humidity

$\varphi/\%$	10	25	40	55	70	85	98
Saturated salt	LiCl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOK	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	KI	KCl	CuSO <sub>4</sub>

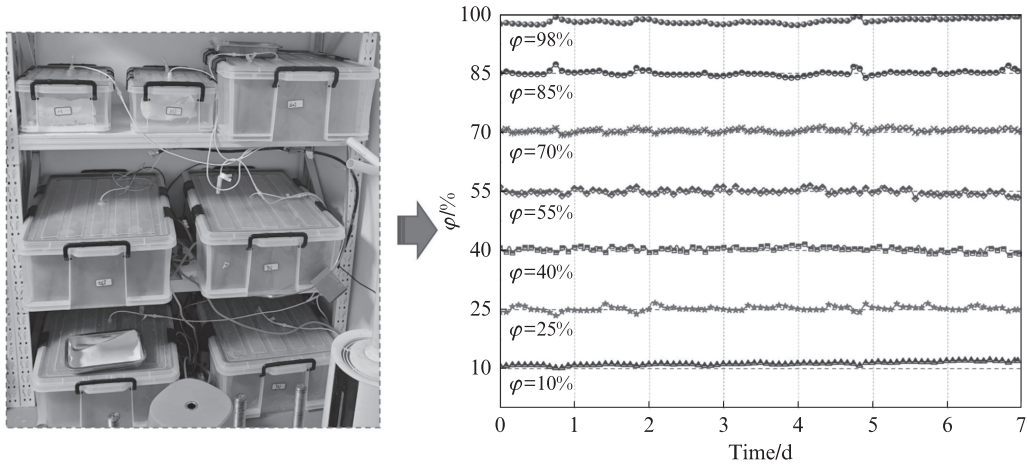


图2 环境箱实测相对湿度情况

Fig. 2 Measured relative humidity of environmental box

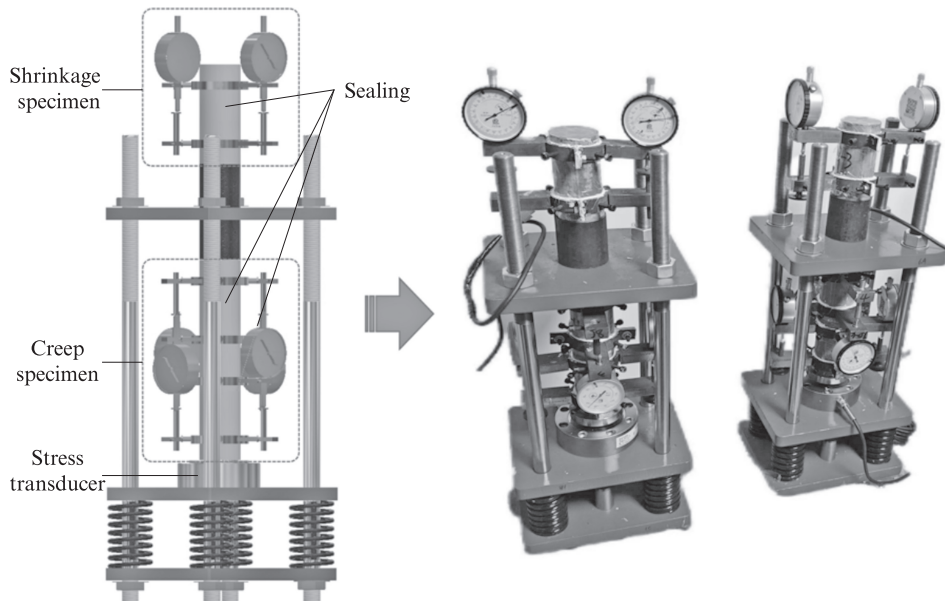


图3 单轴压缩徐变试验装置图

Fig. 3 Uniaxial compression creep test device diagram

表3 不同湿度下水泥净浆试件单轴徐变试验的加载力值

Table 3 Loading force values of uniaxial creep test of specimens with different relative humidity

Specimen	Compressive strength/MPa	Creep loading force/MPa
RH10%	69.85	20.96
RH25%	65.87	19.76
RH40%	68.46	20.54
RH55%	63.55	19.07
RH70%	61.53	18.46
RH85%	60.05	18.16
RH98%	58.72	17.62

### 1.3 微观试验

#### 1.3.1 微米压痕试验

微米压痕试验用于测定不同相对湿度条件下硬化水泥浆体的微观徐变特性。对达到湿度平衡的试件采用维氏压头进行测试,每个试件完成16个有效压痕点。加载过程采用梯形荷载模式(见图4),加载速率设置为0.15 N/s,峰值荷载( $P_{\max}$ )为1.5 N,持荷300 s后以相同速率卸载。根据Wei等<sup>[12]</sup>的研究,压痕影响区约为最大压痕深度的4倍。本试验中观测到的最大压痕深度为13.51  $\mu\text{m}$ ,故将测点间距设为500  $\mu\text{m}$ ,以确保各压痕点之间互不干扰。图4显示,压痕测试区域涵盖多种物相,满足微米压痕试验对材料均匀性的要求,从而保证所得徐变特性的代表性。

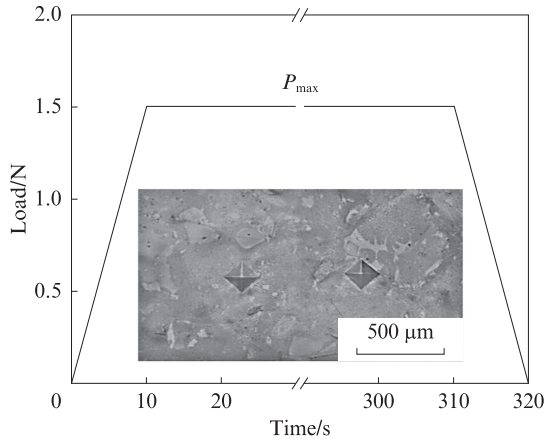


图4 微米压痕加载制度及压痕典型图片

Fig. 4 Micron indentation loading system and typical picture of indentation

微米压痕试验采用接触徐变模量表征不同相对湿度条件下硬化水泥浆体的微观徐变特性,其计算原理与方法如下。

采用维氏压头对水泥基材料进行压痕测试时,压痕深度 $h(t)$ 与荷载 $P(t)$ 之间的关系<sup>[13]</sup>可表示为:

$$h^2(t) = \pi/2 \tan \theta \int_0^t L(t-\tau) \dot{P}(\tau) d\tau \quad (1)$$

式中: $\theta$ 为等效圆锥压头的半顶角(维氏压头对应 $\theta=70.32^\circ$ ); $L(t)$ 表示 $t$ 时刻的徐变柔度; $\dot{P}(\tau)$ 是 $P(t)$ 的时间导数, $\tau$ 为特征时间。在外力( $t=0$ )作用的瞬间,水泥基材料的徐变柔度由弹性性质决定,即 $L(0)=1/M_0$ ,由上式可推导出水泥基材料的徐变柔度函数:

$$L(t) - L(0) = L(t) - \frac{1}{M_0} = \frac{2r_u \Delta h(t)}{P_{\max}} \quad (2)$$

式中: $\Delta h(t)$ 是荷载保持期间压头探头相对于压痕表面的压入深度的增量; $r_u$ 是卸载开始时压头探头与压痕表面之间的等效投影接触面积的半径; $M_0$ 是在相应压痕点获得的弹性模量。

对持荷阶段实测的 $\Delta h(t)$ 进行拟合,采用如下表达式:

$$\Delta h(t) = A \ln(Bt + 1) + Ct + D \quad (3)$$

式中: $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ 为拟合参数。由于参数 $C$ 和 $D$ 与材料徐变特性无关,实际拟合中可忽略,简化后得:

$$\Delta h(t) = A \ln(Bt + 1) \quad (4)$$

由此可得微米压痕试验得到接触徐变模量 $C_{\text{pm}}$ (GPa)与特征时间 $\tau_{\text{mm}}$ (s)的计算式:

$$L(t) - L(0) = \frac{2r_u [A \ln(Bt + 1)]}{P_{\max}} = \frac{\ln(t/\tau_{\text{mm}} + 1)}{C_{\text{pm}}} \quad (5)$$

$$C_{\text{pm}} = \frac{P_{\max}}{2r_u A} \quad (6)$$

式中:特征时间 $\tau_{\text{mm}}$ 反映徐变初期过渡阶段的时间尺度<sup>[14]</sup>。

通过分析卸载阶段的荷载-位移曲线斜率,结合接触面积计算可得微观弹性模量 $E_{\text{IT}}$ 。进一步考虑平面应变条件,修正后的微观弹性模量为 $E_{\text{IT}}/(1-\nu_s^2)$ ,其中 $\nu_s$ 为硬化水泥浆体的泊松比。

#### 1.3.2 $^1\text{H-NMR}$ 测试

对 $\phi 50 \times 10$  mm的圆饼试样进行 $^1\text{H-NMR}$ 测试。硬化水泥浆体中的可移动氢质子(主要来源于水分)的弛豫信号强度与其含量呈正相关。横向弛豫时间( $T_2$ )反映孔隙水分的受限程度:小孔隙中水分受约束强,信号衰减快, $T_2$ 较短;大孔隙中水分自由度大,信号衰减慢, $T_2$ 较长。因此,通过测量 $T_2$ 分布可表征硬化水泥浆体内部水分的赋存状态与孔隙结构特征。

水泥基材料的弛豫行为受3种机制共同影响:表面弛豫、分子自扩散弛豫及自由流体弛豫。流体的 $T_2$ 可表示为:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2,\text{surface}}} + \frac{1}{T_{2,\text{bulk}}} + \frac{1}{T_{2,\text{diffusion}}} \quad (7)$$

式中: $1/T_{2,\text{surface}}$ 是来自多孔介质表面弛豫的贡献; $1/T_{2,\text{bulk}}$ 是来自流体自身的弛豫贡献; $1/T_{2,\text{diffusion}}$ 是来自分子扩散的弛豫贡献。

基于Brownstein-Tarr扩散模型(BT模型)<sup>[15]</sup>,试样中水的总横向磁化强度随时间演化可表述为:

$$M_2(t) = M_2(0) \sum_i P_i \exp\left(\frac{-t}{T_{2i}}\right) \quad (8)$$

式中: $M_2(0)$ 是初始横向磁化强度; $P_i$ 和 $T_{2i}$ 分别为第 $i$ 组分的相对含量和 $T_2$ 弛豫时间。

#### 1.3.3 氮吸附测试

对质量约1 g、粒径小于5 mm的样品进行氮吸附测试。采用SSA-4000型孔径分析仪表征试样的

微孔结构,依据 GB/T 21650.2—2008《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第2部分:气体吸附法分析介孔和大孔》的相关规定进行测试。孔径分布通过 BJH 法 (Barrett-Joyner-Halenda) 基于氮吸附等温线计算得出<sup>[16]</sup>。随着相对压力的升高,氮气在微孔中发生毛细管冷凝现象,开尔文方程明确了毛细管冷凝压力与孔径  $d$  之间的定量关系<sup>[17]</sup>。

对于  $^1\text{H-NMR}$  与氮吸附测试,每个相对湿度条件下均进行 2 组平行试验,最终结果取平均值作为表征值。

## 2 结果和讨论

### 2.1 宏观徐变特性

为更清晰表征不同相对湿度条件下硬化水泥浆体的徐变性能,并与后续微米压痕试验结果进行对比,参考相关研究<sup>[19-20]</sup>,采用单轴徐变模量 ( $C_p$ ) 作为评价指标。 $C_p$  为反映材料长期徐变特性的常数,可通过式 (9) 对徐变度的测试数据进行拟合得到:

$$J_u(t) - \frac{1}{E_0} = \frac{\ln(t/\tau_{mu} + 1)}{C_p} \quad (9)$$

式中:  $J_u(t)$  为硬化水泥浆体的  $t$  时刻徐变度,  $10^{-6}/\text{MPa}$ ;  $\tau_{mu}$  为单轴压缩徐变的特征时间, d;  $E_0$  为硬化水泥浆体的弹性模量。

图 5 展示了扣除收缩影响后不同内部相对湿度条件下试件的徐变度发展规律。由图 5 可见,在 7 种相对湿度环境中,所有试件的徐变度均呈现初期迅速增长、后期逐渐趋缓的变化特征。该现象可能与单轴压缩徐变初期 C-S-H 凝胶在应力作用下的重构行为,以及孔隙水被快速排出有关<sup>[18]</sup>。对比不同相对湿度条件可发现,随着内部相对湿度的下降,硬化水泥浆体的徐变度逐渐减小,表明高湿度环境更易诱发徐变发展。

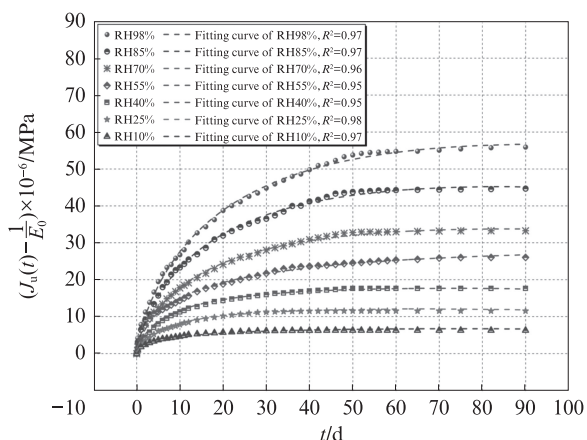


图 5 单轴压缩徐变测试结果

Fig. 5 Uniaxial compression creep test results

拟合结果如图 6 所示,其中  $\tau_{mu}$  和  $C_p$  均是在最小误差条件下得到的拟合参数。由图 6 可见:随着相对湿度降低,徐变模量逐渐增大,表明硬化水泥浆体抵抗徐变变形的能力逐步增强;同时,特征时间不断缩短,说明达到徐变过渡点所需时间减少。

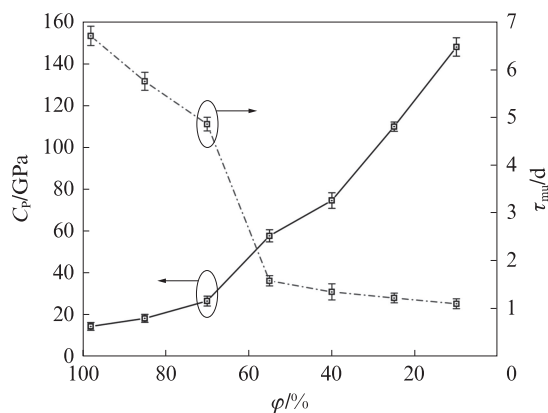


图 6 单轴压缩徐变模量与特征时间

Fig. 6 Creep modulus and characteristic time under uniaxial compression

进一步根据相对湿度变化对徐变特性的影响划分为 3 个区段:相对湿度从 98% 降至 70% 为第 1 区段,70% 至 55% 为第 2 区段,55% 至 10% 为第 3 区段。第 1 与第 3 区段中数据点呈明显线性分布,表明这两个区段内相对湿度与徐变模量及特征时间具有强相关性。具体而言:第 1 区段,徐变模量缓慢上升,特征时间迅速缩短;第 2 区段,徐变模量增长加快,特征时间急剧下降;第 3 区段,徐变模量增长趋势显著增强,特征时间下降趋于平缓。

### 2.2 微观徐变特性

图 7 展示了不同相对湿度条件下微压痕试验的完整荷载-位移曲线。由图 7 可见,在不同相对湿度环境中,硬化水泥浆体的荷载-位移曲线形态基本一致,但随着相对湿度的降低,曲线整体向左偏移,表明在加载阶段和持荷阶段,压痕深度均随相对湿度下降而减小。

图 8 为微米压痕试验在持荷阶段的位移-时间曲线。由图 8 可见,与单轴压缩徐变试验相似,各试件的曲线均呈现先快速增长后逐渐趋缓的特征。在相同荷载作用下,硬化水泥浆体的压痕深度随相对湿度升高而增大。

通过拟合不同相对湿度条件下微米压痕持荷阶段曲线,并结合式 (3)、(4) 得到的接触徐变模量  $C_{pm}$  与特征时间  $\tau_{mu}$ ,结果如图 9 所示。由图 9 可见,随着相对湿度降低,接触徐变模量逐渐增大,特征时间逐渐缩短,且接触徐变模量在数值上与宏观徐变模量

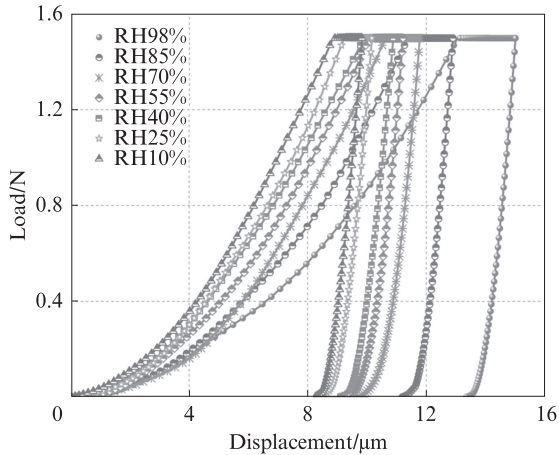


图7 不同相对湿度下试件的全阶段微压痕曲线  
Fig. 7 Full-stage micro-indentation curves of specimens under different relative humidity

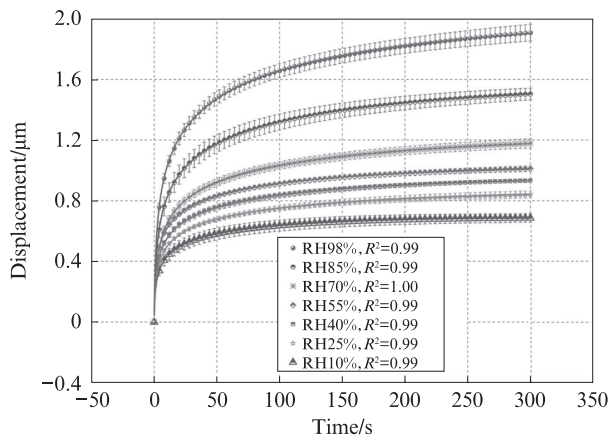


图8 微米压痕试验保持阶段曲线  
Fig. 8 Micron indentation test retention phase curve

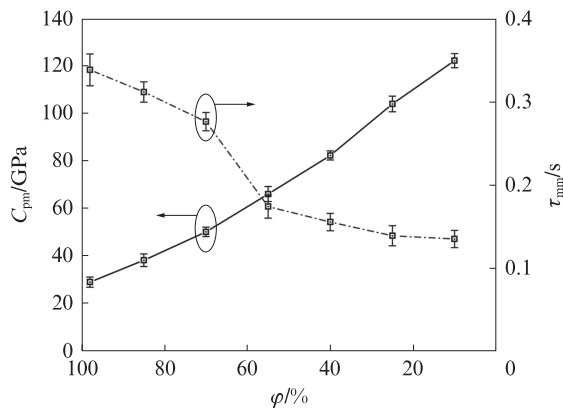


图9 接触压缩徐变模量与特征时间  
Fig. 9 Contact compression creep modulus and characteristic time

较为接近。上述结果表明,微米压痕试验所反映的硬化水泥浆体徐变规律与单轴压缩徐变试验一致。

### 2.3 宏观和微观弹性模量

通过单轴压缩试验与微米压痕试验分别获得了试件的宏观弹性模量( $E_0$ )与微观弹性模量( $E_{IT}/(1-$

$\nu_s^2)$ ),如图10所示。由图10可见,硬化水泥浆体的宏观与微观弹性模量数值相近,且均随相对湿度降低而逐渐增大,表明水泥浆体抵抗弹性变形的能力随湿度下降逐步增强。然而,与徐变模量相比,相对湿度对弹性模量的影响程度相对较小。

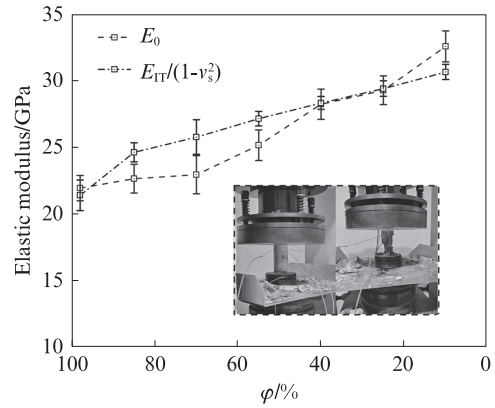


图10 宏观和微观弹性模量  
Fig. 10 Macro and micro elastic modulus

## 2.4 不同相对湿度下水分分布演化规律及孔结构

### 2.4.1 <sup>1</sup>H-NMR测试

根据孔隙尺度分布,将硬化水泥浆体孔隙结构划分为4个层级:凝胶孔( $d \leq 10$  nm)、过渡孔( $10$  nm  $< d \leq 100$  nm)、毛细孔( $100$  nm  $< d \leq 1000$  nm)和空隙( $d > 1000$  nm)<sup>[21]</sup>。在 $T_2$ 弛豫时间谱中,上述孔隙分别对应 $T_2$ 值小于 $0.42$  ms、 $0.42$ – $4.20$  ms、 $4.20$ – $41.70$  ms和 $41.70$ – $1000.00$  ms的范围<sup>[22-23]</sup>。

图11(a)为不同相对湿度条件下水泥浆体<sup>1</sup>H-NMR横向弛豫时间 $T_2$ 谱的反演结果。由图11(a)可见, $T_2$ 谱中主要出现1个或2个主峰,分别代表凝胶孔与过渡孔水以及毛细孔水。信号强度最高的 $T_2$ 峰集中于 $0.01$ – $4.00$  ms区间(对应凝胶孔与过渡孔),占总信号的主要部分,说明长期养护后浆体水分主要分布于较小的凝胶孔和过渡孔中,且水化产物对毛细孔及空隙的填充作用显著。需要说明的是,由于基准水泥中所含铁相等顺磁性物质会缩短 $T_2$ 弛豫时间,并可能掩盖长 $T_2$ 信号,本研究结果中未观测到明显空隙信号,因此分析以横向对比为主。

图11(b)为不同相对湿度条件下两个主峰峰位对应的 $T_2$ 时间。由图11(b)可见,随着相对湿度降低,代表毛细孔水分的右峰(2#)与代表凝胶孔和过渡孔水分的左峰(1#)均逐渐减弱,同时 $T_2$ 值整体左移,表明水分逐渐从较大孔隙中脱出,残留水分所处的平均孔径不断减小。当 $\phi$ 降至 $40\%$ 、 $25\%$ 和 $10\%$ 时,2#峰消失,与1#峰合并,说明毛细孔水分已基本

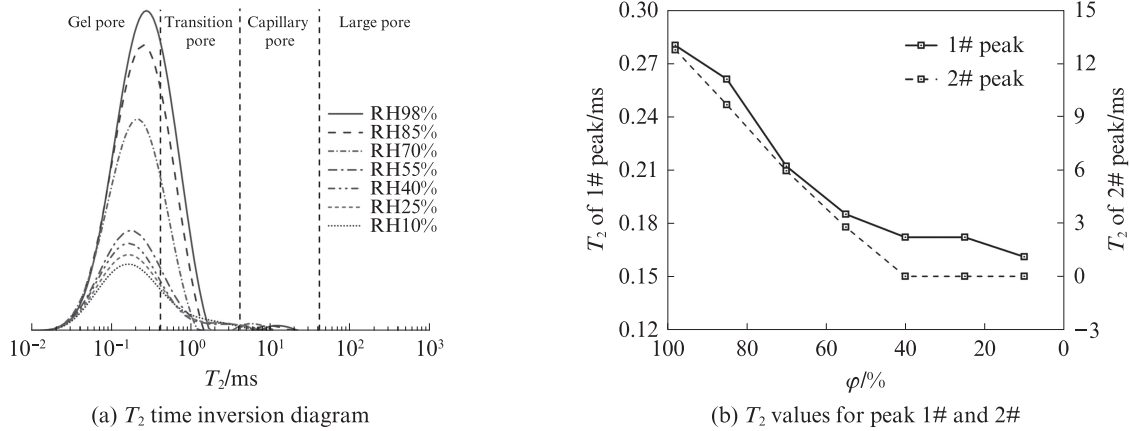


图 11 不同RH下<sup>1</sup>H-NMR测试结果  
Fig. 11 <sup>1</sup>H-NMR test results at different RH

丧失,仅凝胶孔与过渡孔中仍保留一定水分,且孔隙持续细化<sup>[24]</sup>。

样品中非化学结合水含量与  $T_2$  谱峰面积成正比,峰面积比反映各类孔隙水占总水含量的比例<sup>[25]</sup>。基于图 11 结果计算各峰面积(表 4),并依据式(10)进一步计算不同孔隙的水含量:

$$\omega_i = \frac{m_{RH} - m_{dry}}{\rho_w \cdot m_{dry}} \cdot \frac{A_i}{A_{all}} \quad (10)$$

式中: $\omega_i$ 为不同孔隙水含量,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ;  $m_{RH}$ 为样品在不同相对湿度平衡后的质量,  $\text{g}$ ;  $m_{dry}$ 为样品在  $105^\circ\text{C}$  真

空干燥至恒重时的干质量,  $\text{g}$ ;  $\rho_w$ 为液态水的密度,  $\text{g}/\text{ml}$ ;  $A_i$ 为不同孔隙中水的峰面积,  $A_{all}$ 为该样品峰总面积。

不同相对湿度下各孔隙水含量计算结果如图 12 所示。由图 12 可见,凝胶孔、过渡孔与毛细孔中的水含量均随相对湿度下降而减少,且失水速率呈现先快后缓的趋势。文献<sup>[5]</sup>指出,C-S-H凝胶中水分的减少会抑制凝胶层的滑动,从而降低硬化水泥浆体的徐变程度,这与本研究观察到的低相对湿度下徐变模量升高的现象相符。

表 4 不同孔隙  $T_2$  峰面积  
Table 4  $T_2$  peak areas of different pores

Item	$\varphi/\%$						
	98	85	70	55	40	25	10
Gel pore area	183.49	165.77	122.92	57.96	49.58	43.73	38.65
Transition pore area	250.87	172.62	86.02	76.57	69.66	72.28	75.90
Capillary pore area	88.79	71.68	62.15	24.51	19.43	18.59	12.97
Total area	523.15	410.06	271.08	159.05	138.68	134.60	127.51

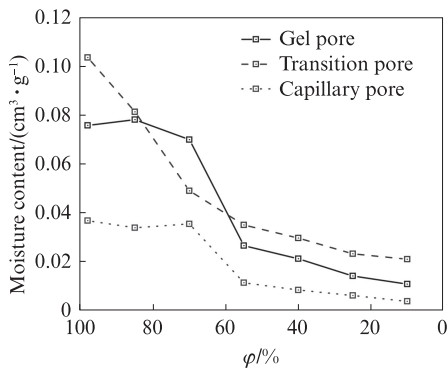


图 12 不同孔隙水含量计算结果  
Fig. 12 Calculation results of different pore water content

### 2.4.2 氮吸附测试

由于试件在不同相对湿度条件下内部孔隙处于

非完全饱和状态,<sup>1</sup>H-NMR测试仅能反映孔隙中饱和和水分的分布情况。为系统表征孔隙结构特征,对不同相对湿度平衡后的样品进行氮吸附测试。需说明的是,常规氮吸附测试需经异丙醇置换及干燥处理,该过程会显著改变孔隙结构。为此,本研究在试样达到目标相对湿度平衡后立即进行氮吸附测试,最大限度减少湿度交换,以在保持原始孔隙结构状态下获取未饱和孔隙的体积分布信息,测试结果如图 13 所示。

由图 13 可见:(1)随着相对湿度降低,氮气吸附量显著增加。 $\varphi=98\%$ 时样品吸附量为  $4.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,而  $\varphi=10\%$ 时吸附量增至  $23.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。滞回环面积随相对湿度下降明显扩大,表明脱附过程中更多液氮受“墨水瓶”孔隙结构的限制,反映出孔隙连通性

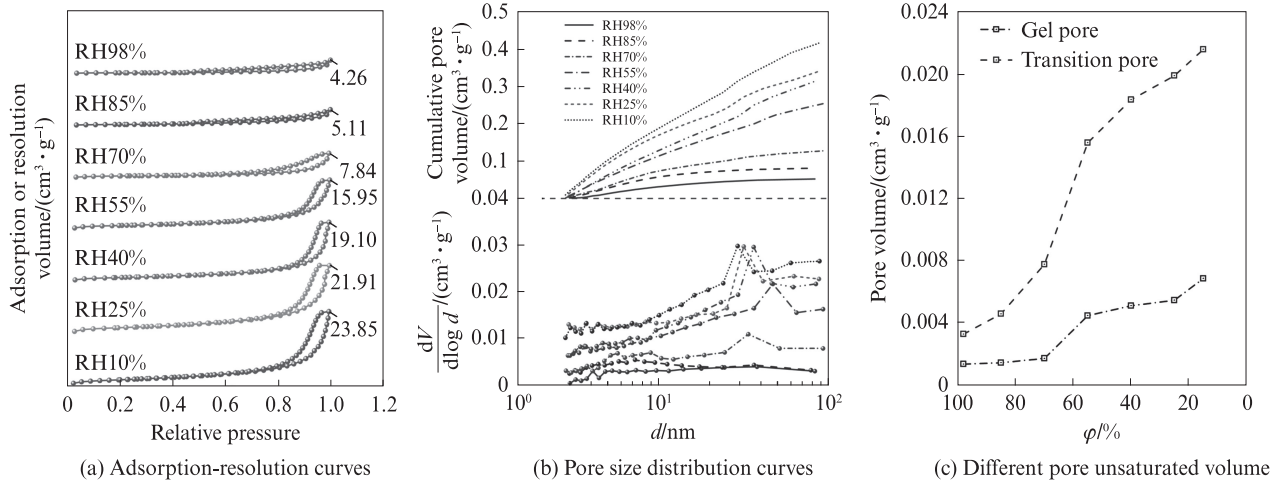


图13 不同相对湿度下样品的孔隙结构特征

Fig. 13 Pore structure characteristics of samples under different relative humidity

与形态的变化。(2)随着相对湿度降低,累计孔体积逐渐减小,孔隙结构整体向小孔径方向偏移。(3)随着相对湿度降低,凝胶孔与过渡孔的未饱和体积均逐渐增大,且过渡孔的未饱和体积显著大于凝胶孔,说明在低相对湿度条件下过渡孔对水分损失的响应更为明显。

### 2.4.3 硬化水泥浆体徐变湿度响应机制

通过整合<sup>1</sup>H-NMR测得的孔隙水含量(水饱和体积)与氮吸附试验获得的未饱和孔体积,可系统表征不同相对湿度条件下凝胶孔与过渡孔的完整孔隙结构,并计算其内部水饱和度 $S_w$ (水饱和体积与孔体积的比例),具体结果如表5所示。

表5 完整孔体积和水饱和度

Table 5 Complete pore volume and proportion of water saturated and unsaturated volume

Item		$\varphi/\%$						
		98	85	70	55	40	25	10
Gel pore	Pore volume/( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0.077	0.080	0.072	0.031	0.026	0.019	0.017
	$S_w/\%$	98.21	98.16	97.57	85.49	80.41	71.84	60.74
Transition pore	Pore volume/( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0.107	0.086	0.057	0.050	0.048	0.043	0.042
	$S_w/\%$	96.91	94.64	86.28	69.11	61.67	53.70	49.17

由表5可见,随着相对湿度降低,凝胶孔与过渡孔的完整孔隙结构尺寸逐渐减小,与前述 $T_2$ 时间谱反映的孔径变化趋势一致。在较高相对湿度条件下,两类孔隙均呈现高度饱和状态;随着相对湿度下降,孔隙逐渐失水,孔隙体积相应减小。当相对湿度为10%时,凝胶孔与过渡孔的水饱和度分别为60.74%和49.17%。

图14展示了凝胶孔与过渡孔水饱和度与单轴压缩徐变模量之间的关系。由图14可见,徐变模量与两类孔隙的水饱和度呈显著负相关,即随着水饱和度下降,徐变模量明显上升。其中,徐变模量与凝胶孔水饱和度之间表现出更强的线性依赖关系。

基于上述结果,可对相对湿度通过调控孔隙结构影响徐变行为的机制进行解释。图15给出了随着相对湿度下降,硬化水泥浆体内部孔隙结构演变、水

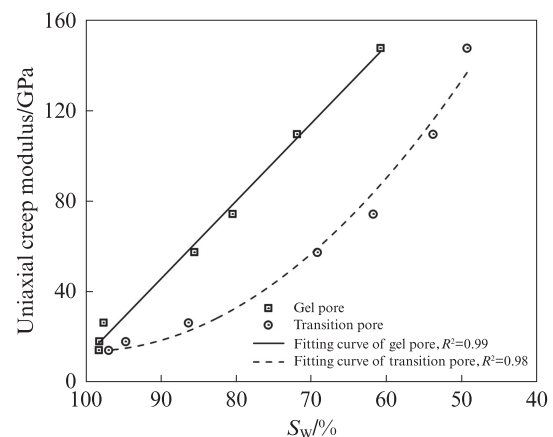


图14 水饱和度与单轴压缩徐变模量的关系

Fig. 14 Relationship between water saturation by volume and uniaxial compression creep modulus

分分布状态及其对徐变的响应机制示意图。由图15可见,当相对湿度降低时,孔隙结构整体收缩,材料密实度提高;同时孔隙内未饱和体积比例上升,导致

毛细管吸力( $P_c$ )增大,并瞬时传递至C-S-H凝胶接触点,引起横向应力( $S$ )增加。该应力的提升可能增强

C-S-H凝胶间的内摩擦作用,抑制其层间滑动,从而表现为硬化水泥浆体徐变能力的下降。

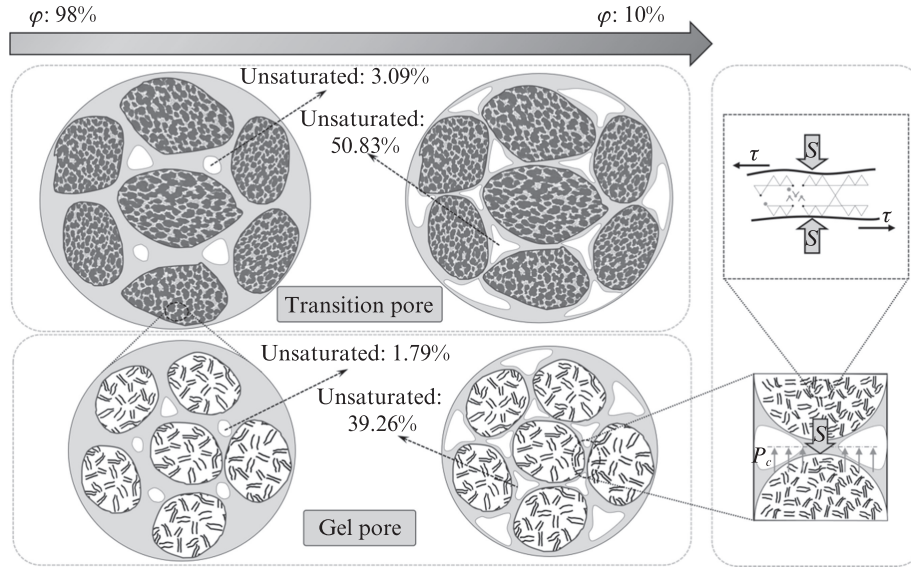


图15 水泥浆体徐变湿度响应机制示意图

Fig. 15 Schematic diagram of creep humidity response mechanism of cement paste

### 3 徐变模量对于相对湿度依赖关系模型

本文采用简化模型量化相对湿度  $\varphi$  对硬化水泥浆体宏观与微观徐变特性的影响<sup>[27]</sup>。作为一阶近似方法,将式(5)与式(9)在扣除弹性阶段后修正为含  $\varphi$  的表达式:

$$L(\varphi, t) = \frac{\ln(t/\tau + 1)}{C(\varphi)} \quad (11)$$

式中: $C(\varphi)$ 为宏观和微观徐变试验得到的徐变模量,被定义为  $\varphi$  的函数。

硬化水泥浆体中水分对其徐变机制的影响较为复杂。Wyrzykowski等<sup>[28]</sup>通过实验指出水分扩散可能主导短期徐变;而Bazant等<sup>[29]</sup>则认为微预应力松弛是长期(基本)徐变的主要机制。Vandamme等<sup>[30]</sup>提出,层状纳米多孔C-S-H的润滑效应可能是徐变速率随  $\varphi$  近似线性增长的原因。此外,在20%~80%相对湿度范围内,水泥净浆的徐变速率随湿度升高呈近似线性增长<sup>[31]</sup>。Bazant提出基本徐变应变速率可通过与经验系数  $\phi_\varphi$  成反比的Maxwell黏度  $\eta$  进行建模,即  $1/\eta/\phi_\varphi$ 。通过类比Maxwell应变速率与接触徐变柔量速率的定义,可得关系式  $\dot{L}(t) = \dot{\epsilon}(t)/\sigma = 1/\eta \propto \phi_\varphi$ <sup>[30]</sup>。根据Bazant等<sup>[32, 33]</sup>的研究,系数  $\phi_\varphi$  可假设为  $\varphi$  的线性或抛物线函数。因此,本文将徐变模量与  $\varphi$  的关系转换如下:

$$\frac{dL(\varphi, t)}{dt} = \frac{dL(\varphi = 98\%, t)}{(\alpha\Delta\varphi^2 + 1)dt} \quad (12)$$

式中:参数  $a$  描述了  $\varphi$  从98%减小对徐变模量的影响(当  $\varphi=98\%$  时,  $a=0$ )。因此,将式(12)中的  $L(\varphi, t)$  替换为式(11)的对数表达式,即:

$$\frac{1}{(t + \tau) \cdot C(\varphi)} = \frac{1}{(\alpha\Delta\varphi^2 + 1) \cdot (t + \tau) \cdot C(98\%)} \quad (13)$$

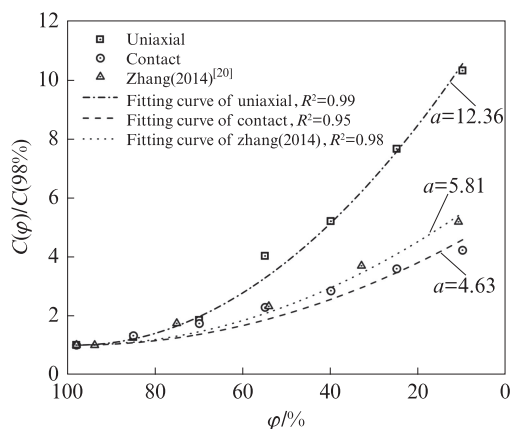
为了获得硬化水泥浆体长期徐变特性,在式(13)两侧乘以  $t$  之后,取极限值获得下式:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t}{(t + \tau) \cdot C(\varphi)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \frac{t}{(\alpha\Delta\varphi^2 + 1) \cdot (t + \tau) \cdot C(\varphi = 98\%)} \right] \quad (14)$$

最后,得到与  $\varphi$  相关的接触徐变模量的表达式如下:

$$\frac{C(\varphi)}{C(98\%)} = \alpha\Delta\varphi^2 + 1 = \alpha(98\% - \varphi)^2 + 1 \quad (15)$$

基于图6与图9中宏观与微观徐变模量随  $\varphi$  变化的试验数据,拟合确定式(15)中的参数  $a$ 。图16展示了试验结果与模型预测曲线的对比,其中以  $\varphi=98\%$  时的徐变模量为基准对其数值进行归一化处理。图中同时给出文献<sup>[34]</sup>的徐变模量数据以作对比。结果表明,宏观与微观徐变模量与  $\varphi$  之间均符合抛物线关系,模型拟合精度较高( $R^2 \geq 0.95$ ),说明在已知饱和和状态( $\varphi=98\%$ )下,该模型对不同相对湿度条件下

图 16  $\varphi$  对徐变模量的影响Fig. 16 Effect of  $\varphi$  on creep modulus

的徐变模量具有良好的预测能力。

## 4 结论

(1)随着相对湿度的降低,硬化水泥浆体的徐变变形减小,通过计算得到的宏观压缩徐变模量和微米压痕接触徐变模量数值相近且均呈增加趋势,特征时间均呈降低趋势。

(2)当相对湿度从98%降低到10%时,宏观弹性模量和微观弹性模量分别增加了48.5%和43.3%,但徐变模量的变化较小。

(3)凝胶孔和过渡孔的尺寸及其水饱和度均随相对湿度的降低而降低,从而使硬化水泥浆体微结构致密化,同时低相对湿度下毛细管负压增加,导致水化硅酸钙(C-S-H)凝胶内的接触力增加,最终降低其滑动能力,降低徐变变形。

(4)对硬化水泥浆体的徐变模量进行无量纲处理后发现,在相对湿度为10%~98%范围内二者符合抛物线函数关系,并据此建立了徐变模量的相对湿度依赖关系模型,该模型对于不同相对湿度下徐变模量具有较好的预测能力。

### 参考文献:

- [1] 宋昊,曾晓辉,谢友均,等.水泥乳化沥青砂浆的徐变模型[J].建筑材料学报,2020,23(6):1305-1312.  
SONG Hao, ZENG Xiaohui, XIE Youjun, et al. Creep model of cement-emulsified asphalt mortar [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(6):1305-1312. (in Chinese)
- [2] TROXELL G E, RAPHAEL JE, DAVIS RW. Log-time creep and shrinkage tests of plain and reinforced concrete [J]. Proceedings ASTM, 1958, 58:1101-1120.
- [3] BROOKS J T. 30-year creep and shrinkage of concrete [J]. Magazine of Concrete Research, 2005, 57(9):545-556.
- [4] FRECH-BARONET J, SORELLI L, CHARRON J P. New

evidences on the effect of the internal relative humidity on the creep and relaxation behaviour of a cement paste by micro-indentation techniques [J]. Cement and Concrete Research, 2017, 91:39-51.

- [5] SUWANMANEECHOT P, AILI A, MARUYAMA I. Creep behavior of C-S-H under different drying relative humidities: Interpretation of microindentation tests and sorption measurements by multi-scale analysis [J]. Cement and Concrete Research, 2020, 132:106036.
- [6] 李华,汪洋,王育江,等.膨胀剂对混凝土早期基本徐变的影响[J].建筑材料学报,2022,25(3):256-262.  
LI Hua, WANG Yang, WANG Yujiang, et al. Effect of expansion agent on early-age basic creep of concrete [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(3):256-262. (in Chinese)
- [7] LIU Y Z, LI Y, JIN C Y, et al. Multi-scale creep analysis of cement paste-Indentation prediction and time correspondence of mechanisms [J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 134: 104815.
- [8] GREENSPAN L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions [J]. Jresnational Burstd, 1977, 81(1):81-89.
- [9] RANAIVOMANANA N, MULTON S, TURATSINZE A. Tensile, compressive and flexural basic creep of concrete at different stress levels [J]. Cement and Concrete Research, 2013, 52:1-10.
- [10] 宋昊,曾晓辉,谢友均,等.长期荷载作用下水泥乳化沥青砂浆的徐变特性[J].建筑材料学报,2020,23(2):271-8.  
SONG Hao, ZENG Xiaohui, XIE Youjun, et al. Creep characteristics of cement-emulsified asphalt mortar under long-term load [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(2): 271-278. (in Chinese)
- [11] 范玉辉,牛海成,张向冈.再生混凝土徐变试验及老砂浆影响机理研究[J].建筑材料学报,2020,23(3):596-602.  
FAN Yuhui, NIU Haicheng, ZHANG Xianggang, et al. Creep test of recycled concrete and influence mechanism of old mortar [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(3):596-602. (in Chinese)
- [12] WEI Y, LIANG S M, GAO X. Indentation creep of cementitious materials: Experimental investigation from nano to micro length scales [J]. Construction and Building Materials, 2017, 143: 222-233.
- [13] VANDAMME M, TWEEDIE C A, CONSTANTINIDES G, et al. Quantifying plasticity-independent creep compliance and relaxation of viscoelastoplastic materials under contact loading [J]. Journal of Materials Research, 2012, 27(1):302-312.
- [14] BERNARD O, ULM F-J, GERMAINE J T. Volume and deviator creep of calcium-leached cement-based materials [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(8):1127-1136.
- [15] BROWNSTEIN K R, TARR C E. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells [J]. Physical Review A, 1979, 19(6):2446-2453.
- [16] ZENG Q, LI K F, FEN-CHONG T, et al. Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash [J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(1):

- 194-204.
- [17] XU W, TANG Z, XIE Y, et al. Understanding the impact of synthesis parameters on the pore structure properties of fly ash-based geopolymers [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 411:134640.
- [18] IRFAN-UL-HASSAN M, PICHLER B, REIHSNER R, et al. Elastic and creep properties of young cement paste, as determined from hourly repeated minute-long quasi-static tests [J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 82:36-49.
- [19] LE R, LE F, TORRENTI J M. Long term basic creep behavior of high performance concrete: data and modelling [J]. *Materials and Structures*, 2016, 50(85):1-11.
- [20] ZHANG Q, LE R, VANDAMME M, et al. Long-term creep properties of cementitious materials: Comparing microindentation testing with macroscopic uniaxial compressive testing [J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 58:89-98.
- [21] XIAODONG W, GUANGJI Y, LU X, et al. Spatiotemporal evolution of water and pore structure in cement-based material containing SRA by LF NMR [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35:106076.
- [22] WYRZYKOWSKI M, GAJEWICZ-JAROMIN A M, MCDONALD P J, et al. Water redistribution-microdiffusion in cement paste under mechanical loading evidenced by  $^1\text{H}$  NMR [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2019, 123 (26) : 16153-16163.
- [23] SCRIVENER K, SNELLINGS R, LOTHENBACH B. A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials [M]. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- [24] 任方舟. 考虑水分敏感性的水泥基材料非饱和水分传输研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.  
REN Fangzhou. Study on unsaturated moisture transport in cement-based materials considering moisture sensitivity [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021. (in Chinese)
- [25] TAN Y, CHEN H, HE R. Water distribution and transport-kinetics model in fresh cement-based mixtures containing superabsorbent polymers based on  $^1\text{H}$  low-field NMR [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 127:104396.
- [26] WANG F, LONG G, ZHOU J L. Enhanced green remediation and refinement disposal of electrolytic manganese residue using air-jet milling and horizontal-shaking leaching [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 465:133419.
- [27] CHEN Z, SORELLI L. Effect of relative humidity and porosity on the logarithmic creep of the layered C-S-H minerals tobermorite and jennite [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 116:103872.
- [28] WYRZYKOWSKI M, MCDONALD P J, SCRIVENER K L, et al. Water Redistribution within the microstructure of cementitious materials due to temperature changes studied with  $^1\text{H}$  NMR [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2017, 121(50): 27950-27962.
- [29] BAŽANT Z P, HAUGGAARD A B, BAWEJA S, et al. Microprestress-solidification theory for concrete creep. I: aging and drying effects [J]. *Journal of Engineering Mechanics*, 1997, 123(11):1188-1194.
- [30] VANDAMME M, BAŽANT Z P, KETEN S. Creep of lubricated layered nano-porous solids and application to cementitious materials [J]. *Journal of Nanomechanics and Micromechanics*, 2015, 5(4):04015002.
- [31] WITTMANN F H. Interaction of hardened cement paste and water [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1973, 56: 409-415.
- [32] BAŽANT Z P. Constitutive equation for concrete creep and shrinkage based on thermodynamics of multiphase systems [J]. *Matériaux Et Constructions*, 1970, 3(1):3-36.
- [33] BAŽANT Z P. Thermodynamics of interacting continua with surfaces and creep analysis of concrete structures [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 1972, 20(2):477-505.
- [34] ZHANG Q. Creep properties of cementitious materials : Effect of water and microstructure : An approach by microindentation [D]. Paris: Université Paris-Est, 2014.