

# 复合型内养护材料对水泥混凝土微观结构性能影响研究

王永 栗威

河南交通职业技术学院

DOI: 10.12238/jpm.v5i8.7069

**[摘要]** 为研究复合型内养护材料对水泥混凝土结构孔隙影响,掌握内养护混凝土力学性能发展规律,研究采用扫描电镜 (SEM) 和核磁共振氢谱 (HNMR) 试验分析内养护材料类型、含量等结构孔径分布状态、孔隙率的影响;结果显示:SAP 内养护混凝土随水胶比的提高,结构平均孔径逐渐增加,当 SAP 掺量 2% 时,结构孔隙率-孔径曲线更接近于 W/C 为 0.30 的曲线;随 CICA 掺量的增加,峰值孔隙率呈先下降后增加趋势变化,主要对结构中细毛细孔、大孔进行有效改善,对凝胶纳米孔的改善效果可忽略不计。

**[关键词]** 高性能水泥混凝土;内养护;养护龄期;结构孔隙率;孔径

**[中图分类号]** U416.217

**[文献标识码]** A

## Study on the influence of composite internal curing material on the microstructure properties of cement concrete

Wang Yong, Li Wei

Henan Transportation Vocational and Technical College

**[Abstract]** To study the influence of compound internal curing material on the pore of cement concrete structure, Master the development law of the mechanical properties of internal curing concrete, Scanning electron microscope (SEM) and nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy (HNMR) tests were used to analyze the influence of pore size distribution and porosity of curing material type and content; The results show that the SAP curing concrete with the increase of water cement ratio, Structural average pore size was gradually increased, When SAP incorporation of 2%, The structural porosity-aperture curve is closer to the W / C curve of 0.30; With the increasing incorporation of CICA, The peak porosity showed a first decrease and then increasing trend, Mainly to effectively improve the fine pores and large pores in the structure, The improvement over the gel nanopore was negligible.

**[Key words]** high-performance cement concrete; internal curing; curing age; structural porosity; pore size

### 引言

水泥混凝土的性能不仅与其组成材料、良好配比相关,更与后期良好的养护密不可分。T. C. Power 【1】 【2】 等人研究证明,当混凝土内部相对湿度低于 80% 时,胶凝材料的水化反应就会停止,如果在早期得不到充分的养护,会对混凝土的强度、抗渗性、体积稳定性等产生不利影响。常规的表面湿喷技术仅能避免混凝土表层的自干燥收缩,混凝土内部结构的自干燥仍然存在。

混凝土内养护是指在混凝土中引入一种通常具有吸水性的组分作为养护剂,它能够均匀地分散在混凝土中,起到内部蓄水的作用。国内外学者开展了大量的科学研究,也取得了不少成果。王瑞等人 【3】 解释了 SAP 材料与《纸尿裤高吸水性树脂》(GB/T 22905) 和轻集料内养护技术的区别,为标准的推广应用提供了良好的基础。曹长柱等人 【4】 分析了 SAP 掺量变化对 C60\C70 混凝土的抗压强度、内部温湿度和干燥收缩影响,对 SAP 材料的最佳掺量存在不同的见解。夏慧芸等人

【5】 指出 SAP 材料对高性能混凝土的抗冻性能、微观裂缝自修复方面具有显著优势,而在耐久性方面研究成果仍存在局部缺陷。王立成等人 【6】 从内养护技术的发展阶段详细阐述了内养护材料的分类、内养护理论基础和作用机理及内养护混凝土力学性能变化规律。

综上,目前涉及内养护材料的研究仅局限于 SAP、轻骨料混凝土的宏观力学性能和收缩性能,对复合型内养护材料研究较少。本文针对 2 种常用内养护材料功能优势,尝试提出制备复合型内养护材料,通过微观结构孔隙指标进一步掌握复合型内养护混凝土内部水化状态分布规律。

### 1 原材料及方案设计

#### 1.1 原材料

结合我国基础设施工程常用的材料,选择 P. II 42.5 水泥、细集料河砂、聚羧酸系减水剂 SP8、粉煤灰、高分子吸水树脂 (SAP) 和轻骨料等进行试验研究,基本性能检测结果见表 1~表 4。

## (1) 水泥

水泥为双龙水泥集团生产 P. II 42.5 等级普通硅酸盐水泥 (见表 1)。

## (2) 集料

细集料为河砂, 细度模数为  $M_x=2.7$ , 含水率为 4.21%, 粗集料为河南贾峪生产 5~25mm 连续级配碎石, 见表 2。

## (3) 减水剂、外掺料

减水剂为上海麦斯特建材有限公司生产聚羧酸萘系减水剂 SP8, 外掺料用新乡某电厂生产处理的 II 级粉煤灰, 其基本

性能见表 3。

## (4) 内养护材料

高分子吸水树脂 (SAP) 由某公司生产的丙烯酸-丙烯酰胺共聚物, 依据文献研究成果选择细度为 80~120 目; 轻骨料选择圆球型粘土陶粒, 粒径为 5~20mm 连续级配; 复合型内养护材料 (Composite internal curing agent, 简称“CICA”) 主要由高聚物凝胶体与轻骨料复合加工而成 (二者比例 1:1), 具体技术指标见表 4。

表 1 水泥基本性能

标准稠度用水量%	初凝时间 min	终凝时间 min	比表面积 $\text{Kg/m}^2$	安定性	抗折强度		抗压强度	
					3d	28d	3d	28d
24.1	157	218	387	合格	48	57	23.1	50.7

表 2 河砂技术指标

名称	表观密度 ( $\text{kg/m}^3$ )	细度模数	堆积密度 ( $\text{kg/m}^3$ )	空隙率 (%)	含泥量 (%)
河砂	2663	2.7	1570	32	2.4

表 3 粉煤灰技术指标

原材料	烧失量%	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$
粉煤灰	2.8	52.3	33.7	2.8	1.1	4.2	0.5

表 4 3 种内养护材料技术指标

类型	吸水率 (%)	粒径	堆积密度 ( $\text{kg/m}^3$ )	氯离子含量 (%)	有效释水率 (%)
CICA	276	60-80 $\mu\text{m}$ /1-3mm	/	/	63.2
SAP	291	280-330 $\mu\text{m}$	/	0.07	67.3
轻骨料	36.6	1-3mm	593	/	66.1

## 1.2 试验方案

## (1) 核磁共振氢谱 (HNMR) 试验

核磁共振氢谱检测方法主要应用材料成分、分子结构的微观分析, 能够良好的表征材料的分子量大小、内部结构分布形态, 采用纵向弛豫时间  $T_1$  和横向弛豫时间进行描述。一般而言, 当水与材料接触时,  $T_2$  指标显著下降; 当材料表面有游离的水时,  $T_2$  指标显著增加。选择上海纽迈电子科技有限公司生产的 MicroMR20-025 型号核磁共振氢谱仪进行相关试验。

按照操作指南将一定水胶比的水泥掺合料加入圆形模具, 并立即进行封闭, 防止水分挥发。标定样品的横向弛豫时间  $T_2$ , 按照标准步骤开始相关试验。其中, 首次试验选择参数为加水 10min 后开始检测, 其他检测周期为 1h、2h、8h、24h、72h。

## (2) 扫描电镜微观形貌分析 (SEM) 试验

SEM 扫描电镜设备选择 IST 宜特公司生产的场发射扫描式电子显微镜 (FE-SEM, hermo Fisher Verios 460L) T, 同时加装能量分散 X 光谱仪 (Energy Dispersive Spectrometer, 简称 EDS), 可对样品表面同时进行微区之材料分析, 包括定性、半定量之成分分析以及特定区域之 Point、Line Scan、Mapping 分析。

选取试件为标准养护龄期 28d 混凝土内部结构, 一般直接采用抗压强度破碎试样, 粒径约 3mm~6mm (表面干净、无浮尘), 放入无水乙醇中终止水化。检测前取出并真空干燥 24h, 试验之前需进行喷金处理。试验条件为相对湿度  $\geq 90\%RH$ , 试验压力为 600Pa~800Pa, 温度为 2°C。加速电压为 15kV, 工作距离约 10mm, 不同图像的亮度与对比度均保持接近。

## 2. SAP 内养护混凝土微观结构状态分析

## 2.1 SAP 含量与结构孔隙率关系

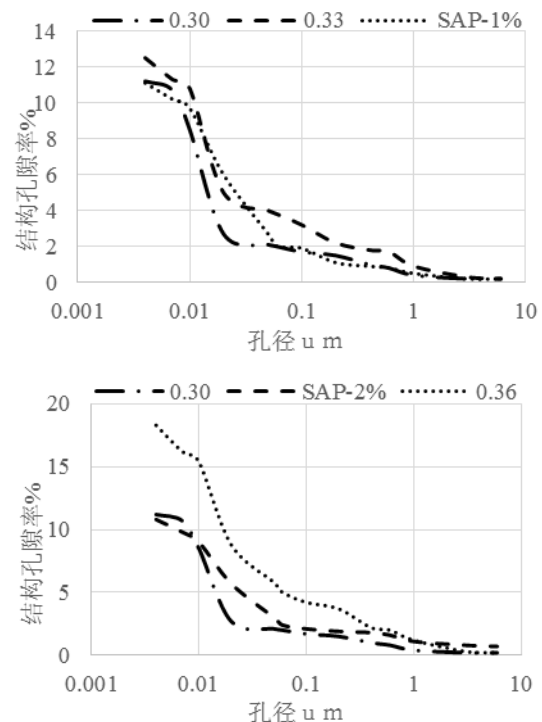


图 1 SAP 粒径和掺量对混凝土内部结构孔隙率的影响

图 1 描述了不同水胶比、不同 SAP 掺量下内养护混凝土内部孔隙结构分布状态, 高性能混凝土的强度改善与低水胶比有直接关系, 而水胶比也是影响内部孔隙的关键因素之一。随水

胶比的逐渐提高, 结构孔隙率-孔径关系曲线向右移动, 内养护混凝土结构平均孔径逐渐增加。同时, 掺量 1% 的 SAP 内养护混凝土结构孔隙率-孔径曲线介于 W/C 为 0.30~0.33 之间, 说明 SAP 在水泥水化过程中释放了一定的水分, 促进了水泥的水化程度, 降低了孔隙率, 孔隙结构进一步下降。当 SAP 掺量为 2% 时, 结构孔隙率-孔径曲线更接近于 W/C 为 0.30 的曲线, 说明 SAP 掺量增加后释水效果更为显著, 水泥水化程度进一步提高, 内养护效果显著。

## 2.2 微观结构孔隙分布状态

SAP 内养护混凝土结构内部孔隙周围的微观结构见图 2, 分析可知黑色的部分为 SAP 材料, 释水完成后并没有参与水泥水化, SAP 材料周边结构为白色水化物质, 距离 SAP 材料越近, 水化产物越多, 但结构密实度尚未良好形成, 主要以 C-S-H 为主, 这也间接表明了 SAP 释水过程中水泥水化产物逐渐在孔周边生产、积累, 随养护龄期的增加, 孔隙周围的水化产物不断增加, 进一步提高了 SAP 周围的密实度, 降低了孔隙率。

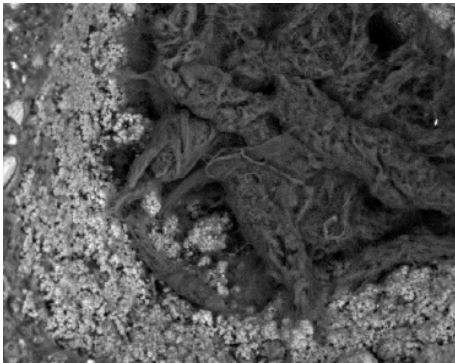


图 2 SAP 内养护混凝土内部结构界面状态

## 3. CICA 内养护混凝土微观结构状态分析

### 3.1 CICA 含量与结构孔隙率关系

图 3 描述了标准养护 18d 不同掺量 CICA 内养护混凝土内部孔结构分布状态, 对于高性能混凝土而言, 峰值代表了水泥材料水化后内部结构孔径的分布规律, 内养护材料的添加促使结构孔隙率-孔径曲线向左偏移 (与基准混凝土曲线相比), 与 SAP 内养护混凝土迁移规律相接近。随 CICA 掺量的增加, 峰值孔隙率先下降后增加趋势变化, 说明内养护材料改善了混凝土水化程度, 提高了混凝土内部结构密实度, 促使毛细孔隙结构进一步细化, 但 CICA 材料超过最佳掺量后, 由于 CICA 材料本身不参与水泥水化导致产生多余孔隙结构, 同时 CICA 由多孔陶粒材料组成, 材料本身也存在相应的孔隙结构。

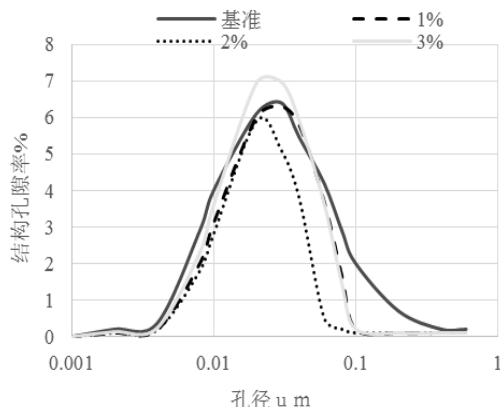


图 3 CICA 掺量变化对内养护混凝土结构空隙率影响

## 3.2 微观结构孔隙分布状态

图 4 显示了内养护材料 CICA 在高性能混凝土结构中分布状态, 与内养护 SAP 混凝土结构不尽相同。通过分析 CICA 材料周围与水化产物、骨料的界面区域可知: CICA 材料与粗、细骨料的界面存在明显的过渡区, 且 CICA 材料周围孔隙结构也较为明显 (缘于材料本身性质, 粒径越小, 孔隙结构越小), 也存在相应的水化产物 C-S-H 凝胶和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 这是 CICA 释水过程中进一步促进周围水泥水化留下的物质, 不仅能显著改善微观结构密实度, 也能有进一步降低大孔细结构, 填补中毛细孔。适量掺加内养护材料 CICA, 其与水泥水化物质能够填补 CICA 材料自身的缺陷 (多孔、不能参与水化), 也进一步提高了混凝土的力学强度, 有利于高性能混凝土的力学性能的发展。

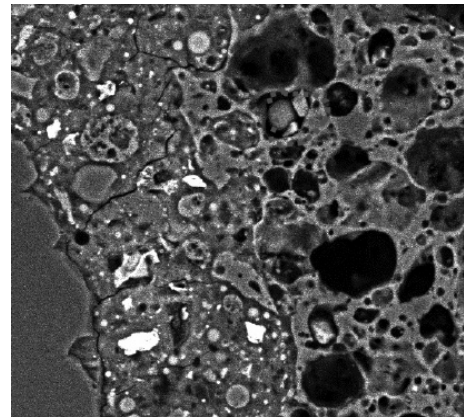


图 4 CICA 内养护混凝土结构分布状态

## 4 结论

(1) 对于 SAP 高性能混凝土, 随水胶比的逐渐提高, 结构孔隙率-孔径关系曲线向右移动, 内养护混凝土结构平均孔径逐渐增加。SAP 掺量 2% 时, 结构孔隙率-孔径曲线更接近于 W/C 为 0.30 的曲线, 当 SAP 释水效果显著, 水泥水化程度进一步提高。

(2) 对于 CICA 内养护混凝土, CICA 的添加促使结构孔隙率-孔径曲线向左偏移 (与基准混凝土曲线相比), 与 SAP 内养护混凝土迁移规律相接近。随 CICA 掺量的增加, 峰值孔隙率先下降后增加趋势变化, 且主要对结构中毛细孔、大孔进行有效改善, 对凝胶纳米孔的改善效果可忽略不计。

## [参考文献]

- [1]王瑞, 王文彬, 王育江. JC/T 2551-2019《混凝土高吸水性树脂内养护剂》标准解读[J]. 新型建筑材料, 2021(12), 59-62.
- [2]曹长柱, 衣丽娇, 王会新. SAP 内养护混凝土强度和收缩性能的应用研究[J]. 建筑技术, 2017, 48(10): 1067-1069.
- [3]夏慧芸, 张耿通, 赵旭, 等. 混凝土内养护剂高吸水树脂及其最新研究进展[J]. 混凝土, 2020(12): 85-89.
- [4]李良英, 李昊, 乔衡. 混凝土用高吸水树脂内养护剂制备及参数优化[J]. 兰州交通大学学报, 2021.8(4), 1-4.

作者简介: 王永(1979—), 男, 汉, 安徽五河人, 教授。研究方向: 道路新材料与废旧材料再生应用研究。

基金项目: 河南省教育厅高等学校重点科研项目(23A580005)。