

文章编号: 1006-2467(2022)09-1199-09

DOI: 10.16183/j.cnki.jsjtu.2021.089

水泥净浆弹性模量的纳米压痕表征与多尺度计算

陈小文¹, 韩宇栋², 丁小平², 侯东伟¹

(1. 上海交通大学 船舶海洋与建筑工程学院; 上海市公共建筑和基础设施数字化运维重点实验室, 上海 200240; 2. 中冶建筑研究总院有限公司, 北京 100088)

摘要: 基于微观力学测试和复合材料理论, 计算水泥基材料的多尺度弹性参数, 是水泥基材料基于性能的精细化设计理论基础之一. 本研究对不同水灰比的硬化水泥净浆试样进行微观弹性模量的纳米压痕测试和孔隙结构压汞试验, 基于多相材料均质化理论, 建立考虑孔隙影响的水泥净浆弹性模量多尺度计算方法, 并比较稀疏法、自洽法、Mori-Tanaka 法、相互作用直推法和多层次均匀化法的适用性. 计算结果表明, 考虑孔隙作用的多相、多尺度计算方法与水泥净浆试件的宏观弹模测试结果吻合良好, 除多层次均匀化法外, 其他复合材料均匀化方法的计算结果相近.

关键词: 点阵纳米压痕; 均匀化方法; 弹性模量; 多尺度

中图分类号: TU 528; TB 332

文献标志码: A

Multiscale Calculation of Elastic Modulus of Cement Paste Based on Grid Nanoindentation Technology

CHEN Xiaowen¹, HAN Yudong², DING Xiaoping², HOU Dongwei¹

(1. School of Naval Architecture, Ocean and Civil Engineering; Shanghai Key Laboratory for Digital Maintenance of Buildings and Infrastructure, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Central Research Institute of Building and Construction, MCC Group Co., Ltd., Beijing 100088, China)

Abstract: The calculation of multiscale elastic parameters of cementitious materials based on micromechanical tests and the composite material theory is one of the key theoretical bases for precise design of cementitious materials performance. In this paper, grid nanoindentation tests of microscopic elastic modulus and the mercury intrusion test were conducted on hardened cement paste specimens at different water-cement ratios, to establish a multiscale homogenization calculation method for the elastic modulus of cement paste considering the influence of pores. Besides, the applicability of the dilute method, the self-consistent method, the Mori-Tanaka method, the interaction direct derivation (IDD) method, and the multilevel homogenization method was compared. The results show that the multi-phase and multi-scale calculations considering the effect of pores is in good agreement with experimental values. Except the multi-level homogenization method, the calculation results of several commonly used composite homogenization methods are similar.

Key words: grid nanoindentation; homogenization method; elastic modulus; multiscale

收稿日期: 2021-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(51308334, 51479113), 国家重点研发计划(2016YFC0701003), 国防科技创新特区项目 13-07 主题

作者简介: 陈小文(1996-), 男, 福建省福州市人, 硕士生, 从事水泥基材料纳米压痕表征研究.

通信作者: 侯东伟, 男, 讲师; E-mail: houdw@sjtu.edu.cn.

纳米压痕技术作为一种测试材料微观力学性能的先进试验方法,能获得材料纳米尺度(1~100 nm)的弹性模量、硬度、蠕变和断裂韧度等力学参数.其基本原理是利用精密传感器连续测量特定形状的压头在材料表面压入过程中的荷载和深度,并通过接触力学理论,计算出待测材料的微观力学参数.1992年,Oliver 等^[1]提出了纳米压痕试验的 Oliver-Pharr 分析方法,并得到普遍应用.目前,纳米压痕技术已被越来越广泛地用于包括水泥基材料在内的各种材料的微观力学性能测量.

水泥基材料的纳米压痕测试最早可以追溯到 Velez 等^[2]对水泥熟料主要成分的弹性模量和硬度的研究,而后由 Constantinides 等^[3]将其引入到水泥水化产物的微观力学测量.针对水泥基材料的多相特性,Constantinides 等^[4-5]进一步提出点阵纳米压痕技术,为识别水泥基材料微观各相的力学性能提供了一种有效的解决办法.在此基础上,多位学者^[6-9]测量了水泥水化产物的弹性模量和硬度.微观测试方法的实现,进一步推动了水泥基材料从微观到宏观的多尺度力学性能的相关研究.2003 年, Bernard 等^[10]和 Constantinides 等^[11]提出水泥基材料多尺度模型,采用连续介质力学中经典的 Mori-Tanaka 法进行弹性参数的跨尺度计算^[12],区别是前者采用水化动力学模型来描述水泥水化产物的体积分数,后者则采用点阵纳米压痕来获得统计意义上的低密度和高密度水化硅酸钙(LDCSH 和 HDCSH)的相对体积分数.此后,多数研究也主要采用自洽法和 Mori-Tanaka 法研究水泥净浆的弹性多尺度性能^[13-17].近年来,添加掺合料的现代水泥混凝土的多尺度弹性表征开始获得更多关注^[18-23],多采用传统 Mori-Tanaka 法和自洽法,仅少部分研究采用广义自洽法进行计算^[24-25].

值得注意的是,纳米压痕试验无法直接探测到纯孔隙相,一般认为,在点阵纳米压痕试验获得的各相的弹性模量参数中,仅包含了部分孔隙的影响.实际上,微观相参数中包含的孔隙均为相内孔隙,例如 LDCSH 与 HDCSH 的弹性模量差异,主要来自层间孔和堆积密度,其孔径范围在几十纳米以内,而超过几十纳米的毛细孔径则未予以考虑.因此,本研究基于由点阵纳米压痕试验测量获得的水泥净浆各相的弹性模量和由压汞试验(MIP)测得的孔隙结构,考虑相间较大孔隙的影响,计算水泥净浆的宏观弹性模量,并与试验测试结果进行对比.为考察不同均匀化方法的适用性,对稀疏法、自洽法、Mori-Tanaka 法、相互作用直推(IDD)法和多层次均匀化法进行

计算和比较.结果表明,除多层次均匀化法外,其他方法都可以得到近似结果,并与试验数据吻合良好.

1 材料与方法

1.1 材料配比

使用 P.O 42.5 普通硅酸盐水泥制备水灰比(w/c)分别为 0.2、0.4 和 0.6 的水泥净浆试样,在温度 $T=(20\pm2)^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度大于 95% 的标准养护条件下养护 180 d 后,进行纳米压痕、MIP 和宏观弹性模量试验.其中,纳米压痕试验和 MIP 采用 70.7 mm 的立方体试件,弹性模量试验采用尺寸为 70.7 mm×70.7 mm×220 mm 的棱柱体试件.由 X 射线荧光光谱(XRF)分析得到的水泥参数如表 1 所示.

表 1 P.O 42.5 水泥的主要化学成分(XRF 分析)
Tab. 1 Chemical composition of P.O 42.5 cement by XRF

成分	质量分数/%
SiO ₂	22.75
CaO	50.56
Al ₂ O ₃	10.38
SO ₃	0.79
Fe ₂ O ₃	10.37
MgO	1.02
Na ₂ O	0.73
K ₂ O	1.31
总计	97.91

1.2 试验方法

1.2.1 纳米压痕试验 在进行纳米压痕测试之前,需将水泥净浆试样切割成直径约为 10 mm 的小试块,并将其浸泡在异丙醇溶液中 48 h,以终止水化.然后将小试块嵌入速凝树脂中完成纳米压痕试样成型,并对镶嵌试样进行打磨和抛光.打磨时用目数分别为 400、800、1 200、2 000 目的金相碳化硅砂纸依次打磨,之后用颗粒粒径分别为 3、1、0.5、0.25 μm 的酒精基金刚石悬浮液依次抛光.激光显微镜测得试样表面粗糙度约为 150 nm.

采用 iMicro Nanoindenter[®]纳米压痕试验仪进行纳米压痕试验,其动态接触模块(DCM)头配备尖端半径小于 20 nm 的金刚石 Berkovich 压头.在连续刚度测量(CSM)模式下进行测试,荷载和位移分辨率分别为 50 nN 和小于 0.04 nm.试验设置了包含 400(20×20)个点的点阵,测点的间距设置为 60 μm,以消除不同点之间的相互影响.标准的纳米压痕测试流程主要包括 3 个步骤(见图 1):① 采用

常应变率(0.05 s^{-1})加载至预设深度 $2\,000\text{ nm}$;②在最大荷载处持载 10 s ,以消除蠕变影响;③线性卸载至 0 .

对于荷载-位移曲线,也即荷载-压入深度(F - h)曲线,接触约化模量(E_r)和压痕硬度(H)可由下式得出^[1],即

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A_c}}S \tag{1}$$

$$H = \frac{F}{A_c} \tag{2}$$

$$S = \left.\frac{dF}{dh}\right|_{h_{\max}} \tag{3}$$

式中: β 为压头形状修正因子,对于 Berkovich 压头, $\beta=1.05$; S 为接触刚度; h_{\max} 为最大压痕深度; A_c 为 h_{\max} 处的投影接触面积,可以表示为有效接触深度(h_c)的多项式函数,即 $A_c=f(h_c)^{[26]}$.

对于各向同性的均质材料,接触约化模量与弹性模量(E)具有如下关系:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_t^2}{E_t} \tag{4}$$

式中: ν 为待测材料的泊松比; E_t 和 ν_t 分别为金刚石压头的弹性模量和泊松比. 在本研究中,设 $\nu=0.24^{[11]}$. 点阵纳米压痕的数据处理采用经典解卷积法^[5],假定各相力学性能 E 和 H 服从正态分布,通过最小化理论模型与实测结果的累积分布误差来获得各相的 E 和 H 均值为

$$\min \sum_{q=1}^{N_0} \sum_{X=E,H} \left(\sum_{j=1}^{n_0} \varphi_j D(X_q; \mu_j^X, \sigma_j^X) - D_X(X_q) \right)^2 \tag{5}$$

式中: X_q 为第 q 个压痕点处测得的 E 和 H ; φ_j 为第 j 相的体积分数; $D(X_q; \mu_j^X, \sigma_j^X)$ 为第 j 相的理论累积分布函数在点 X_q 处的取值; $D_X(X_q)$ 为点 X_q 处的实际累积分布函数值.

1.2.2 压汞试验 水泥净浆试件的孔隙率通过压汞试验测得. 将待测试样切成约 3 mm 的小块,放入异丙醇溶液中 24 h ,以终止水化,然后将试样放入 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中干燥 48 h 去除水分. 采用 Micromeritics 公司生产的 AutoPore IV 9500 型压汞仪进行标准压汞试验,试验标准接触角为 130° ,压力范围为 $0.7\sim 421\text{ MPa}$.

1.2.3 弹性模量试验 水泥净浆试样的宏观弹性模量试验采用行业标准 JGJ/T 70—2009 中关于静力受压弹性模量测试的相关规范,所获得的弹性模量为应力是 40% 轴心抗压强度时的割线模量.

1.3 均匀化计算方法

均匀化方法是用复合材料力学计算多相材料多尺度问题的基础方法,其原理是用一个均匀材料的响应来代替非均匀复合材料的平均响应. 同时,材料的结构尺度(L)、微元尺度(l) 分别代表体积单元、夹杂尺度(d),应满足尺度上的级差关系,即 $d \ll l \ll L$. 在此基础上,通过建立每一相材料的应力与外加应力或者应变与外加应变的局部化关系^[27](设为张量 \mathbf{A} 或 \mathbf{B}),可以得到有效弹性常数的表达式为

$$\mathbf{S}^* = \mathbf{S}_0 + \sum_{i=1}^{N-1} \varphi'_i (\mathbf{S}_i - \mathbf{S}_0) \mathbf{A}_i \tag{6}$$

$$\mathbf{C}^* = \mathbf{C}_0 + \sum_{i=1}^{N-1} \varphi'_i (\mathbf{C}_i - \mathbf{C}_0) \mathbf{B}_i \tag{7}$$

式中: \mathbf{S}^* 、 \mathbf{S}_0 和 \mathbf{S}_i 分别为材料的等效弹性柔度张量、基质的弹性柔度张量和第 i 种夹杂的弹性柔度张量; \mathbf{C}^* 、 \mathbf{C}_0 和 \mathbf{C}_i 分别为材料的等效弹性刚度张量、基质的弹性刚度张量和第 i 种夹杂的弹性刚度张量; φ'_i 为第 i 种夹杂的体积分数.

通过对单夹杂问题的求解可以获得四阶张量 \mathbf{B}_i 的表达式为

$$\mathbf{B}_i = [\mathbf{I} + \mathbf{P}_i (\mathbf{C}_i - \mathbf{C}_0)]^{-1} \tag{8}$$

式中: \mathbf{I} 为四阶单位张量; \mathbf{P}_i 为与夹杂形状相关的张量. \mathbf{P}_i 与 Eshelby 张量(\mathbf{E})的关系为

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{P}_i \mathbf{C}_0 \tag{9}$$

对于水泥净浆多夹杂问题,主要是利用对基体和远场作用应变的合理假设,将多夹杂问题转换为单夹杂问题进行求解. 主要讨论下述 5 种方法的有效性.

(1) 稀疏法. 该方法将每个夹杂置于无限大的基体 \mathbf{C}_0 中,并在远场作用初始应变(ϵ^{∞})情况下求

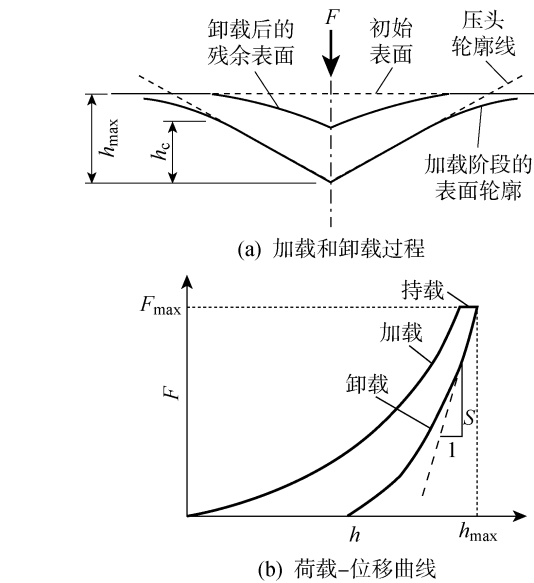


图 1 纳米压痕示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of nanoindentation

解(见图 2(a)),得到等效弹性常数的显式结果:

$$\mathbf{C}^* = \mathbf{C}_0 + \sum_{i=1}^{N-1} c_i [(\mathbf{C}_i - \mathbf{C}_0)^{-1} + \mathbf{P}_i]^{-1} \quad (10)$$

该方法并没有考虑夹杂之间的相互作用,因此一般只适用于夹杂量很少的情况($c_i \approx 5\%$).

(2) Mori-Tanaka 法^[28]. 该方法将每个夹杂置于无限大的基体 \mathbf{C}_0 中,并在远场作用基体平均应变(ϵ_0)情况下求解(见图 2(b)),得到等效弹性常数的显式结果:

$$\mathbf{C}^* = \mathbf{C}_0 + \sum_{i=1}^{N-1} c_i [(\mathbf{C}_i - \mathbf{C}_0)^{-1} + c_0 \mathbf{P}_i]^{-1} \quad (11)$$

该方法适用于夹杂量较多的情况($c_i \approx 30\%$),较为常用.

(3) 自洽法^[29]. 该方法将每个夹杂置于无限大等效基体 \mathbf{C}^* 中,并在 ϵ^∞ 情况下求解(见图 2(c)),得到等效弹性常数的隐式结果:

$$\mathbf{C}^* = \mathbf{C}_0 + \sum_{i=1}^{N-1} c_i (\mathbf{C}_i - \mathbf{C}_0) [\mathbf{I} + \mathbf{P}_i (\mathbf{C}_i - \mathbf{C}^*)]^{-1} \quad (12)$$

该方法的求解过程较复杂,但比较适用于求解无明显基体相的复合材料.

(4) IDD 法^[30]. 该方法将每个夹杂置于无限大的基体 \mathbf{C}_0 中,并在远场作用有效应变(ϵ^e)情况下求解(见图 2(d)),等效弹性常数的显式结果:

$$\mathbf{H}^{idd} = [(\mathbf{H}^d)^{-1} - \mathbf{\Omega}_D^0]^{-1} \quad (13)$$

$$\mathbf{H}^d = \sum_{i=1}^N \mathbf{H}_i^d = \sum_{i=1}^N c_i (\mathbf{H}_i^{-1} + \mathbf{\Omega}_i^0)^{-1} \quad (14)$$

式中: \mathbf{H}^{idd} 和 \mathbf{H}^d 分别为材料用 IDD 法计算所得的柔度增量和用稀疏法计算所得的柔度增量;柔度增量 $\mathbf{H}_i = \mathbf{S}_i - \mathbf{S}_0$;而张量 $\mathbf{\Omega}_i^0$ 和 $\mathbf{\Omega}_D^0$ 为张量 \mathbf{E} 的函数,上标 0 表示对基体材料相的依赖性,下标 D 表示对基体胞元形状的依赖性,具体关系为

$$\mathbf{\Omega}_D^0 = \mathbf{C}_0 (\mathbf{I} - \mathbf{E}_D^0) \quad (15)$$

$$\mathbf{\Omega}_i^0 = \mathbf{C}_0 (\mathbf{I} - \mathbf{E}_i^0) \quad (16)$$

该方法具有与广义自洽法同阶的精度,同时可以避免广义自洽法求解困难问题,具有较好的应用前景.

(5) 多层次均匀化法^[31]. 该方法通过引入修正张量,将夹杂置于修正基体 \mathbf{C}_U 中,并在 ϵ^∞ 情况下求解(见图 2(e)),获得两相情况下的等效弹性常数.然后再利用多层均匀化思路,将获得的两相的等效相与另外一相进行上述计算,得到新的等效弹性常数.以此类推,最后得到复合材料的等效弹性常数,其递推表达式如下:

$$\mathbf{C}_n^* = (1 - \phi_n) \mathbf{C}_{n-1}^* [(1 - \phi_n) \mathbf{I} + \phi_n \mathbf{T}_n]^{-1} + \phi_n \mathbf{C}_n \mathbf{T}_n [(1 - \phi_n) \mathbf{I} + \phi_n \mathbf{T}_n]^{-1} \quad (17)$$

$$\mathbf{T}_n = \mathbf{I} + \mathbf{E}_{n-1} [(\mathbf{C}_n - \mathbf{C}_{n-1}^*) \mathbf{E}_{n-1} + \mathbf{C}_{n-1}^*]^{-1} \times (\mathbf{C}_n - \mathbf{C}_{n-1}^*) \mathbf{U}_{n-1} \quad (18)$$

$$\phi_n = \frac{V_n}{V_0 + V_1 + \dots + V_n} \quad (19)$$

式中: \mathbf{C}_n^* 、 \mathbf{T}_n 和 ϕ_n 分别为第 n 次等效计算中的等效弹性刚度张量、关联基体平均应变和夹杂平均应变

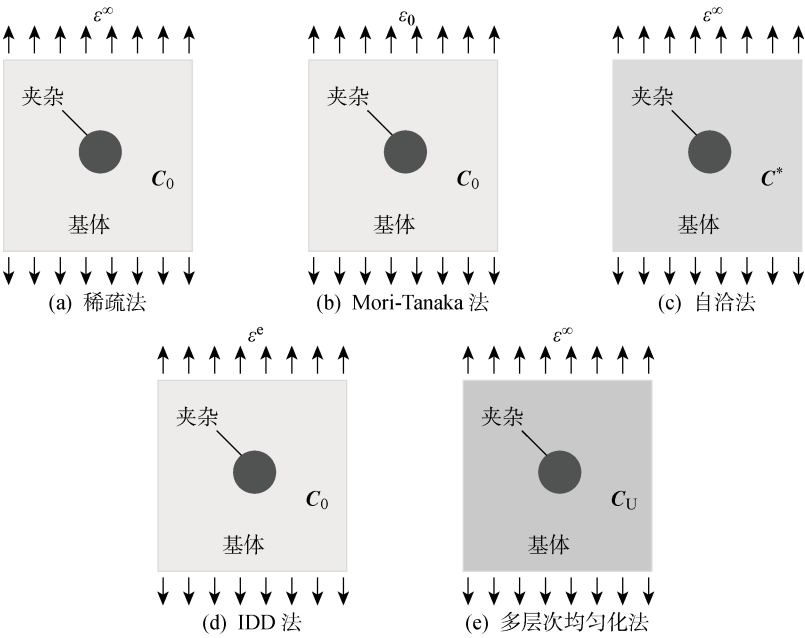


图 2 不同均匀化方法等效示意图和水泥净浆微观各相分布示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of different homogenization methods and phases distribution of cement paste

的转换张量和夹杂的体积分数; U_{n-1} 为第 $n-1$ 次等效计算中的修正张量; $V_0 \sim V_n$ 为体积.

2 试验结果与分析

2.1 纳米压痕试验结果与分析

在传统的纳米压痕试验研究中,通常将水泥净浆中所测到的点分为含孔相(PP)、LDCSH、HDCSH、氢氧化钙相(CH)和超高性能相(UHP,主要以未水化水泥颗粒为主). 其中最主要的水化产物为 LDCSH 和 HDCSH,如图 3 所示. 图 4 为 $w/c=0.4$ 的水泥试样在 200 nm 深度处的弹性模量的解卷积计算结果. 表 2 为不同水灰比试样的点阵纳米压痕试验所获得的各相弹性模量与体积分数.

从结果可知,LDCSH 的弹性模量约为 20 GPa,其体积分数随水灰比的增加而增加;HDCSH 的弹性模量约为 30 GPa,其体积分数随水灰比的增加而减少. $w/c=0.2$ 的净浆试样测得的结果以 HDCSH 为主; $w/c=0.6$ 的试样测得的结果则以 LDCSH 为主,同时具有比较多的含孔相; $w/c=0.4$ 的试样则同时具有相对丰富的 LDCSH 和 HDCSH. 同时,由于水化程度相对较低,在 $w/c=0.2$ 的试样中仍有部分未水化的水泥颗粒,且其弹性模量平均值可以

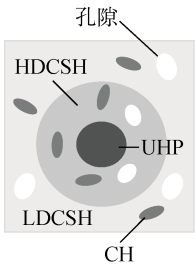


图 3 水泥净浆微观各相分布

表 2 不同水灰比试样的点阵纳米压痕试验结果汇总
Tab. 2 Summary of test results of grid nanoindentation of samples at different water-cement ratios

w/c	相	E/GPa	压痕点数	体积分数
0.2	PP	—	—	—
0.2	LDCSH	—	—	—
0.2	HDCSH	29.66 ± 7.82	314	0.79
0.2	CH	56.76 ± 16.13	54	0.13
0.2	UHP	97.18 ± 23.76	32	0.08
0.4	PP	10.90 ± 6.06	117	0.29
0.4	LDCSH	21.24 ± 4.14	119	0.30
0.4	HDCSH	31.67 ± 4.26	96	0.24
0.4	CH	43.99 ± 7.46	62	0.16
0.4	UHP	79.97 ± 8.03	5	0.01
0.6	PP	11.79 ± 5.38	127	0.32
0.6	LDCSH	21.93 ± 4.61	175	0.44
0.6	HDCSH	—	—	—
0.6	CH	37.56 ± 9.70	97	0.24
0.6	UHP	—	—	—

达到 97.18 GPa,而在 $w/c=0.6$ 的试样中未探测到 UHP 相. CH 相的弹性模量相对不固定,这与其结晶呈各向异性有关,当 $w/c=0.2,0.4,0.6$ 时, $E=56,44,38$ GPa. 含孔相也被称作低硬度相,是受小孔径的孔隙影响的测试点集合,而非具有特定成分的相. 该相的弹性模量为 10 GPa 左右,具有比较大的离散性.

在纳米压痕试验过程中存在尺寸效应,则根据 Constantinides 等^[4]的研究,当压入深度小于矿相尺

Fig. 3 Phases distribution of hardened cement paste

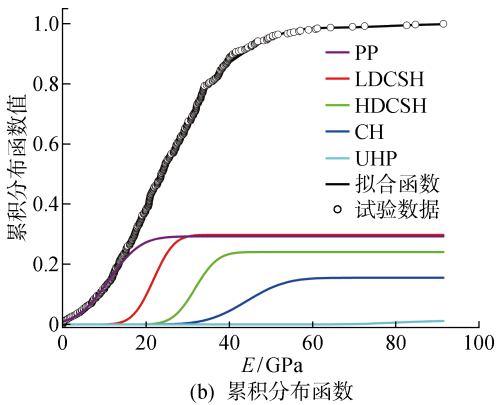
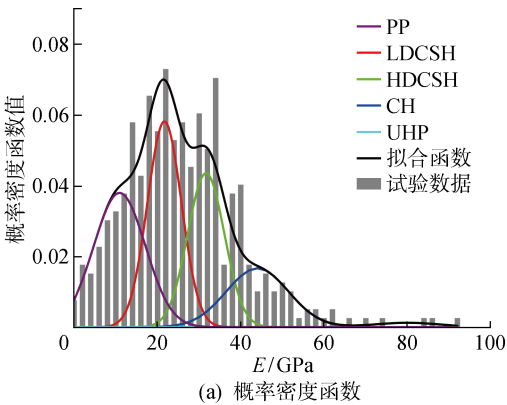


图 4 水泥试样的各相弹性模量解卷积计算结果($w/c=0.4$)

Fig. 4 Deconvolution results of elastic modulus of sample at $w/c=0.4$

寸的 1/10 时,可获得矿相的弹性模量;当压入深度继续增大,则会受到周围矿相作用的影响;当压入深度足够深时,测得的将是局部区域内复合材料的弹性模量. 因此,在本文计算中,取 $h=200\text{ nm}$ 处的各矿相弹性模量值,以避免各相之间的相互影响. 在 $w/c=0.4$ 的试样中,微观矿相的弹性模量均值(E_m^*)随压入深度变化的结果如图 5 所示. LDCSH 和 HDCSH 作为水泥水化的主要产物,其弹性模量随深度的变化较为平缓. 当 h 达到 $2\,000\text{ nm}$ 时,二者均值趋于一致,即趋于宏观弹性模量值. 在 $h=500\sim1\,500\text{ nm}$ 时,各相的相互影响开始逐渐增加,而在 $h=2\,000\text{ nm}$ 处,各相的值均开始趋向于宏观弹性模量值,但仍然有比较大的离散性,这与各相周围的矿相分布情况有关. 结合各相弹性模量随压入深度变化的情况可知,可以采用 $2\,000\text{ nm}$ 深度处测得的所有压痕点的平均弹性模量来近似代表材料的宏观弹性模量.

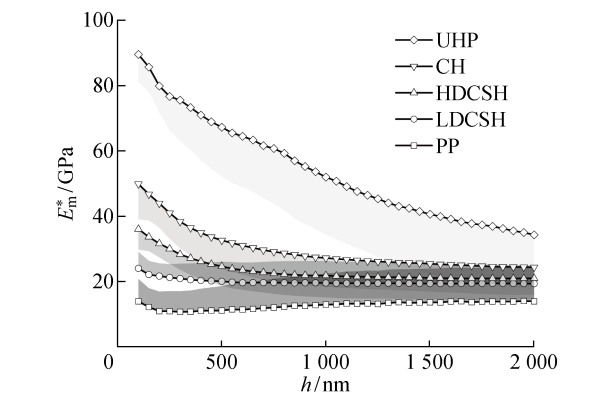


图 5 净浆试样各相弹性模量随深度变化($w/c=0.4$)
Fig. 5 Elastic modulus of each phase at different depths of cement paste at $w/c=0.4$

2.2 MIP 结果

采用 MIP 法测得的 $w/c=0.2, 0.4, 0.6$ 的净浆试样的孔隙率分别为 11.10%、15.51%和 29.45%,这 3 个净浆试样的孔径(R)分布($5\sim350\,000\text{ nm}$)如图 6 所示. 水泥净浆中的孔隙大致可以分为凝胶孔、毛细孔和宏观孔 3 种,毛细孔是水泥净浆水化后期最为主要的孔隙相,在不同水灰比试样的孔隙中均占极大的体积比例. 在 $w/c=0.2$ 的试样中,大部分的毛细孔直径均小于 50 nm ,大于 50 nm 的毛细孔较少,且总孔隙率低,这表明水化产物十分致密,孔隙对于材料整体弹性模量的影响可以忽略不计. 随着水灰比升高,毛细孔的含量增多,将会对弹性模量产生较显著的影响.

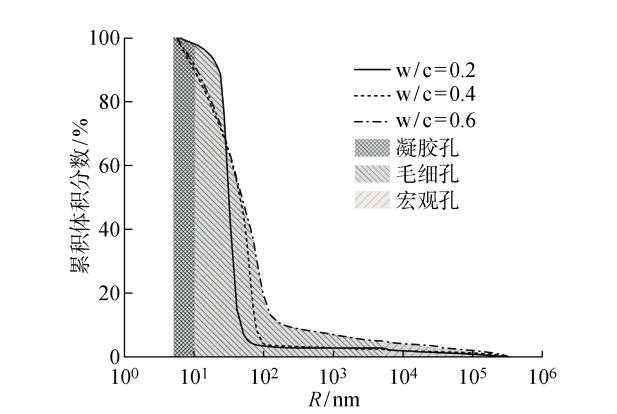


图 6 不同水灰比净浆试样的孔径分布
Fig. 6 Pore size distribution of different cement paste samples

2.3 宏观弹性模量试验结果

表 3 为采用标准 JGJ/T 70—2009 推荐方法测得的不同水灰比净浆试样的宏观弹性模量值. $w/c=0.2, 0.4, 0.6$ 的水泥净浆试样分别对应宏观弹性模量均值 $E^*=(37.1\pm1.6), (20.2\pm1.5), (11.8\pm0.8)\text{ GPa}$,与纳米压痕 $2\,000\text{ nm}$ 深度处所有点的弹性模量均值($E_{2\,000}^*$)接近.

表 3 不同水灰比试样宏观弹性模量实测值
Tab. 3 Test results of elastic modulus of cement paste samples at different water-cement ratios

样品编号	w/c	E/GPa	E^*/GPa	$E_{2\,000}^*/\text{GPa}$
1	0.2	35.4	37.1 ± 1.6	35.5 ± 10.5
2	0.2	38.6	37.1 ± 1.6	35.5 ± 10.5
3	0.2	37.2	37.1 ± 1.6	35.5 ± 10.5
4	0.4	21.4	20.2 ± 1.5	19.2 ± 9.0
5	0.4	20.4	20.2 ± 1.5	19.2 ± 9.0
6	0.4	18.6	20.2 ± 1.5	19.2 ± 9.0
7	0.6	12.4	11.8 ± 0.8	11.2 ± 5.5
8	0.6	11.9	11.8 ± 0.8	11.2 ± 5.5
9	0.6	10.9	11.8 ± 0.8	11.2 ± 5.5

3 等效弹性模量计算

3.1 基于点阵纳米压痕测试结果的等效弹性模量计算

基于纳米压痕测量的微观各相弹性模量及其体积分数,分别采用稀疏法、Mori-Tanaka 法、自洽法、IDD 法和多层次均匀化法,计算 3 种水灰比水泥净浆的宏观等效弹性模量(E_e). 为便于计算,假定夹杂均为球形. 在等效计算过程中,选用最多的水泥水化产物相 LDCSH 或 HDCSH 为基体相,基于各均

匀化方法的计算公式,与各夹杂相 PP 相、CH 相和 UHP 相进行等效计算. 其中, $w/c=0.4$ 的水泥净浆中,LDCSH 作为基体相,HDCSH 作为夹杂相.多层次均匀化法的计算策略与其他方法不同,在基体相确定后,每次仅选取一个夹杂相,依次进行等效计算,直至所有相都包含在复合材料中.以 200 nm 深度的结果为例,计算和试验测试所得 E_e 的对比结果如图 7 所示.与试验测试结果相比, $w/c=0.2$ 的水泥试样多层次均匀化法的计算结果偏高,误差为 8.2%.其他方法的计算结果比较接近,误差在 5%左右; $w/c=0.4$ 的水泥试样多层次均匀化法计算的结果误差大于 47%,其他方法的误差约为 17%; $w/c=0.6$ 的水泥试样,5 种方法的误差都在 70%以上.可知,直接运用点阵纳米压痕结果进行等效计算,对于水灰比较高的试样存在较大偏差,这是由于高水灰比的试样通常毛细孔隙率较高,而纳米压痕试验结果中仅包含了部分孔径较小的毛细孔隙对宏观弹模的影响.

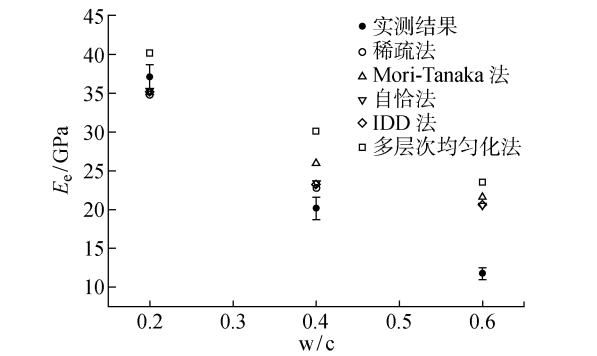


图 7 不同均匀化方法等效弹性模量计算结果(未考虑孔隙修正)

Fig. 7 Calculation results of equivalent elastic modulus of different homogenization methods (no correction)

3.2 考虑孔隙率修正的等效弹性模量计算

为了量化高水灰比试样中较大孔径的孔隙影响,需要确定点阵纳米压痕试验结果中无法直接包含其影响的孔径分布区间范围.根据 CSH 的孔隙特征^[32-33],一般认为孔径为 0.5~10 nm 的孔为 CSH 凝胶孔,而纳米压痕测量的 CSH 相为凝胶簇,其堆积孔孔径可达 20 nm 左右.因此,在本文计算中,不大于 20 nm 的孔作为相内孔,而大于 20 nm 的孔作为相间孔.另外,根据纳米压痕测试中的尺度关系^[4],小于 0.1h 的微观相,其影响已计入测量的弹性模量参数之中.基于 MIP 实验,可以获得孔径在任意范围内的孔隙率及分布.对于 200 nm 深度的压痕数据,统计孔径大于 20 nm 的毛细孔体积分

数,并将其作为孔隙相,重新计算水泥净浆的等效弹性模量.此处的孔隙相,为包含在水泥基复合材料中,与各个矿相并列存在的相间孔隙.而含孔相则是指在相内包含了较多孔隙或堆积密度比较疏松的复合矿相,由于相内孔隙率高,所以纳米压痕测得的弹性模量较低且离散度高.在计算中,孔隙相考虑为具有一定封闭性的孔隙,体积模量设为不排水情况下水的常温(25 ℃)体积模量 2.2 GPa.考虑孔隙相影响的 E_e 值计算结果如图 8 所示.除多层次均匀化法外,进行孔隙修正后的各个方法计算得到的 $w/c=0.4,0.6$ 的水泥试样 E_e 值与实测弹性模量均比较接近,其计算 E_e 与实测弹性模量的平均误差分别在 7.5%和 8%之内.多层次均匀化法预测水泥净浆的结果偏高,原因可能是过高地估计了夹杂之间的相互作用.

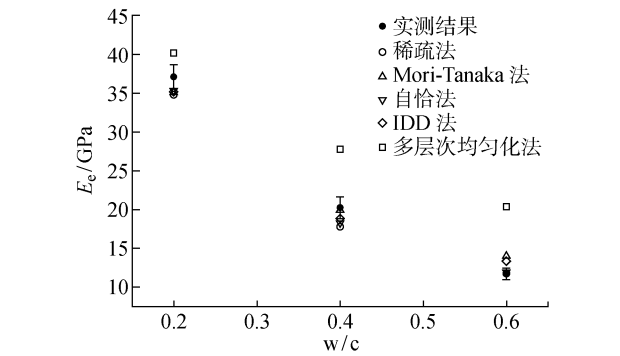


图 8 不同均匀化方法等效弹性模量计算结果(考虑孔隙修正)

Fig. 8 Calculation results of equivalent elastic modulus of different homogenization methods (with correction)

3.3 不同计算方法的比较

表 4 为 5 种均匀化方法计算所得的 3 个水灰比试样的等效弹性模量.在 5 种方法中,自洽法、IDD 法和 Mori-Tanaka 法获得的结果较为接近,稀疏法

表 4 不同均匀化方法预测的弹性模量值

Tab. 4 Predicted elastic modulus of different homogenization methods

均匀化方法	E_e /GPa		
	$w/c=0.2$	$w/c=0.4$	$w/c=0.6$
稀疏法	34.7	17.8	11.7
自洽法	35.4	18.2	11.9
IDD 法	35.2	18.8	13.3
Mori-Tanaka 法	35.2	19.9	14.0
多层次均匀化法	40.1	27.7	20.3

获得的结果偏低,多层次均匀化法获得的结果则偏高.稀疏法并未考虑各种夹杂之间的相互作用,适应于夹杂量较低的情况,因此,对于水泥净浆这一夹杂量相对较多的材料并不适用.自洽法、IDD法和Mori-Tanaka法均表现出较好的适用性,由于IDD法所得结果为显式结果,求解方便,同时又具有C2精度,在水泥基材料多尺度弹性计算中具有比较好的应用前景.

4 结论

通过点阵纳米压痕试验与压汞试验,提出了考虑纯孔隙相修正的水泥净浆宏观等效弹性模量计算方法,为利用传统点阵纳米压痕试验结果无法完全考虑孔隙对材料宏观弹性模量影响的问题,提供了一种解决思路.与宏观弹性模量试验结果的对比表明,计算结果与实测弹性模量吻合良好,计算误差在8%之内,其主要结论如下:

(1) 在采用点阵纳米压痕试验测得的微观各相弹性模量进行等效弹性模量计算时,对于水灰比较高的水泥净浆试样,由于其孔隙率较高,而点阵纳米压痕试验仅包含部分小孔径孔隙的影响,所以无法直接获得较为准确的计算结果.但可以通过压汞试验获得水泥净浆的孔隙率和孔径分布,从而利用压痕过程中的尺度关系,以实现较大孔径的孔隙影响的定量考虑,所得的计算结果与实测弹性模量吻合良好.

(2) 横向对比不同均匀化方法获得的水泥净浆等效弹性模量,可知在均假设夹杂形状为球形,的情况下,多层次均匀化法所得结果偏高,稀疏法所得结果偏低,而自洽法、IDD法和Mori-Tanaka法所得结果具有较好的一致性,且与实测结果相近,因此具有较好的适用性.

参考文献:

- [1] OLIVER W C, PHARR G M. An 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.
- [2] VELEZ K, MAXIMILIEN S, DAMIDOT D, *et al.* Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker[J]. **Cement and Concrete Research**, 2001, 31(4): 555-561.
- [3] CONSTANTINIDES G, ULM F J, VLIET K. On the use of nanoindentation for cementitious materials[J]. **Materials and Structures**, 2003, 36: 191-196.
- [4] CONSTANTINIDES G, CHANDRAN K S R, ULM F J, *et al.* Grid indentation analysis of composite microstructure and mechanics: Principles and validation[J]. **Materials Science and Engineering A**, 2006, 430(1/2): 189-202.
- [5] ULM F J, VANDAMME M, BOBK O C, *et al.* Statistical indentation techniques for hydrated nanocomposites: Concrete, bone, and shale[J]. **Journal of the American Ceramic Society**, 2007, 90(9): 2677-2692.
- [6] RANDALL N X, VANDAMME M, ULM F J. Nanoindentation analysis as a two-dimensional tool for mapping the mechanical properties of complex surfaces[J]. **Journal of Materials Research**, 2009, 24(3): 679-690.
- [7] NĚMEČEK J, ŠMILAUER V, KOPECKÝ L. Nanoindentation characteristics of alkali-activated aluminosilicate materials[J]. **Cement and Concrete Composites**, 2011, 33(2): 163-170.
- [8] HU C L, LI Z J. A review on the mechanical properties of cement-based materials measured by nanoindentation[J]. **Construction and Building Materials**, 2015, 90: 80-90.
- [9] HU C L. Microstructure and mechanical properties of fly ash blended cement pastes[J]. **Construction and Building Materials**, 2014, 73: 618-625.
- [10] BERNARD O, ULM F J, LEMARCHAND E. A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials[J]. **Cement and Concrete Research**, 2003, 33(9): 1293-1309.
- [11] CONSTANTINIDES G, ULM F J. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling[J]. **Cement and Concrete Research**, 2004, 34(1): 67-80.
- [12] ZAOUI A. Continuum micromechanics: Survey[J]. **Journal of Engineering Mechanics**, 2002, 128(8): 808-816.
- [13] SANAHUJA J, DORMIEUX L, CHANVILLARD G. Modelling elasticity of a hydrating cement paste[J]. **Cement and Concrete Research**, 2007, 37(10): 1427-1439.
- [14] JIANG L, ZHANG Y M, HU C L, *et al.* Calculation of elastic modulus of early-age cement paste[J]. **Advances in Cement Research**, 2012, 24(4): 193-201.
- [15] GAO X, WEI Y, HUANG W. Effect of individual phases on multiscale modeling mechanical properties of hardened cement paste[J]. **Construction and Build-**

- ing **Materials**, 2017, 153: 25-35.
- [16] LIANG S M, WEI Y, WU Z H. Multiscale modeling elastic properties of cement-based materials considering imperfect interface effect[J]. **Construction and Building Materials**, 2017, 154: 567-579.
- [17] DAMIEN D, WANG Y, XI Y P. Prediction of elastic properties of cementitious materials based on multiphase and multiscale micromechanics theory[J]. **Journal of Engineering Mechanics**, 2019, 145(10): 04019074.
- [18] PAPADOPOULOS V, IMPRAIMAKIS M. Multiscale modeling of carbon nanotube reinforced concrete[J]. **Composite Structures**, 2017, 182: 251-260.
- [19] XU J, WANG B B, ZUO J Q. Modification effects of nanosilica on the interfacial transition zone in concrete: A multiscale approach[J]. **Cement and Concrete Composites**, 2017, 81: 1-10.
- [20] GÖBEL L, BOS C, SCHWAIGER R, *et al.* Micro-mechanics-based investigation of the elastic properties of polymer-modified cementitious materials using nanoindentation and semi-analytical modeling[J]. **Cement and Concrete Composites**, 2018, 88: 100-114.
- [21] ADESSINA A, BEN FRAJ A, BARTHÉLÉMY J F, *et al.* Experimental and micromechanical investigation on the mechanical and durability properties of recycled aggregates concrete[J]. **Cement and Concrete Research**, 2019, 126: 105900.
- [22] STEFANIUK D, NIEWIADOMSKI P, MUSIAŁ M, *et al.* Elastic properties of self-compacting concrete modified with nanoparticles: Multiscale approach[J]. **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, 2019, 19(4): 1150-1162.
- [23] FANG G H, ZHANG M Z. Multiscale micromechanical analysis of alkali-activated fly ash-slag paste[J]. **Cement and Concrete Research**, 2020, 135: 106141.
- [24] ZHANG Y, YAN Z G, JU J W, *et al.* A multi-level micromechanical model for elastic properties of hybrid fiber reinforced concrete[J]. **Construction and Building Materials**, 2017, 152: 804-817.
- [25] HONORIO T, BROCHARD L, BARY B. Statistical variability of mechanical fields in thermo-poro-elasticity: Multiscale analytical estimations applied to cement-based materials at early-age[J]. **Cement and Concrete Research**, 2018, 110: 24-41.
- [26] OLIVER W C, PHARR G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology[J]. **Journal of Materials Research**, 2004, 19(1): 3-20.
- [27] 沈观林, 胡更开. 复合材料力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006.
- SHEN Guanlin, HU Gengkai. Mechanics of composite materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006.
- [28] MORI T, TANAKA K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions[J]. **Acta Metallurgica**, 1973, 21(5): 571-574.
- [29] HILL R. A self-consistent mechanics of composite materials[J]. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 1965, 13(4): 213-222.
- [30] ZHENG Q S, DU D X. An explicit and universally applicable estimate for the effective properties of multiphase composites which accounts for inclusion distribution[J]. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 2001, 49(11): 2765-2788.
- [31] 朱合华, 陈庆. 多相材料有效性能预测的高精度方法[J]. **力学学报**, 2017, 49(1): 41-47.
- ZHU Hehua, CHEN Qing. An approach for predicting the effective properties of multiphase composite with high accuracy[J]. **Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics**, 2017, 49(1): 41-47.
- [32] 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.
- [33] JENNINGS H M, THOMAS J J, GEVRENOV J S, *et al.* A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste[J]. **Cement and Concrete Research**, 2007, 37(3): 329-336.

(本文编辑:孙启艳)