第 48 卷第 11 期
2020 年 11 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 11
November，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200214

再水化作用对超高性能混凝土基体显微结构和水稳定性的影响

安明喆，刘亚州，张 戈，王 月，余自若

(北京交通大学土木建筑工程学院，北京 100044)

摘 要：通过开展超高性能混凝土(UHPC)基体的再水化试验，测试了不同再水化时间水泥石的化学结合水量、试件膨胀率和抗压强度，基于 Krstulović–Dabić 的水泥水化动力学和水泥水化微观信息，建立了再水化模型，同时结合微观形貌变化和孔结构变化，基于建立的模型，分析了再水化作用对其水稳定性的影响机理。结果表明：在低水灰比(0.15~0.30)范围内，水灰比越低，再水化结合水量在前期越大，后期反而越小；再水化过程中，试件膨胀率随水灰比的降低呈增大趋势；不同水灰比水泥石的抗压强度随再水化时间的增长呈增大和减小交替出现的趋势。根据再水化模型计算的水泥水化度模型预测结果和试验结果吻合良好，表明所建立的模型可以较准确地模拟 UHPC 基体的再水化过程。水灰比 0.30 水泥石较大的水泥水化速率导致其具有较高的抗压强度增长幅度。再水化前期，水泥水化速率快，再水化产物不断填补水泥石内部初始孔隙，后期水泥水化速率缓慢，再水化产物体积膨胀导致水泥石出现微裂缝，UHPC 基体性能劣化。

关键词：超高性能混凝土；再水化作用；水化模型；水稳定性；水灰比
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)11–1722–10
网络出版时间：2020–09–18



Influence of Rehydration Effect on Microstructure and Water Stability of Ultra-high Performance Concrete Matrix

AN Mingzhe, *LIU Yazhou*, *ZHANG Ge*, *WANG Yue*, *YU Ziruo*
(School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: A rehydration test of ultra-high performance concrete (UHPC) matrix was conducted to measure the chemically bound water contents, specimen expansion ratios, and compressive strengths of hardened cement pastes at different rehydration time, and the rehydration model was proposed based on the Krstulović–Dabić hydration dynamics of cement and microstructure information of cement hydration. The mechanism regarding the rehydration effect on the water stability was discussed, and the microscopic appearance change with pore structure change was analyzed based on the proposed model. The results show that the bound water content of rehydration increases during the early period but decreases during the late period as the water-cement ratio decreases from 0.30 to 0.15. The specimen expansion ratio increases as the water-cement ratio decreases during the rehydration process. The compressive strength of hardened cement pastes at different water-cement ratios has an alternating tendency of increasing and decreasing with the increase of rehydration time. The simulated data by the model are in good agreement with the experimental results, indicating that the proposed model can accurately simulate the rehydration process of UHPC matrix. The increased scope of compressive strength of hardened cement paste with the water-cement ratio of 0.30 is greater due to its higher hydration rate of cement. During the early period of rehydration, a hydration rate of cement becomes greater, and the rehydration products gradually fill in the initial pores of hardened cement paste. However, during the late period of rehydration, a hydration rate of cement is lower, and the rehydration products cause some microcracks of hardened cement paste due to its volume expansion, resulting in the degradation of properties of UHPC matrix.

Keywords: ultra-high performance concrete; rehydration effect; hydration model; water stability; water-cement ratio

超高性能混凝土(UHPC)是一种具有超高强度、高耐久性等特点的水泥基复合材料，在国内外得到了广泛应用[1–2]。UHPC 水胶比极低，随着高效减水剂技术的不断发展，在保证工作性的前提下，其水

收稿日期：2020–03–27。　　修订日期：2020–04–17。
基金项目：国家自然科学基金(51578049)；中央高校基本科研业务费专项资金(2018YJS111)。
第一作者：安明喆(1970—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–03–27.　**Revised date:** 2020–04–17.
First author: AN Mingzhe (1970–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: mzhan@bjtu.edu.cn

胶比能够降至 0.20 及以下[3]，当水灰比≤0.38 时，水泥无法完全水化[4]，UHPC 内部必然存在大量未水化胶凝材料，这些胶凝材料因为缺少水分，停止水化，但在外界再次供给水分后，可继续发生水化反应。安明喆等[5–6]将其定义为再水化。水泥再水化产物可能修复水泥基材料的初始孔隙和缺陷，也可能会对致密的水泥石结构产生损伤。

目前，大多数学者均认为再水化作用能够填充水泥基材料内部孔隙和损伤裂缝，改善其性能。葛晓丽等[7]研究表明，水胶比 0.17 的 UHPC 60 ℃水浴浸泡 90 d 后抗压强度较再水化前提高了 40.8%。Huang 等[8–9]研究表明，水胶比 0.30 的水泥净浆试件 20 ℃水浴浸泡过程中，暴露于微裂缝边缘的未水化水泥颗粒接触水分后发生再水化反应生成的晶体相 $Ca(OH)_2$ 和凝胶相 C-S-H 填充微裂缝，水浴浸泡 9 d 后邻近微裂缝的水泥净浆孔隙率降低了 4%。Zhu 等[10]研究表明，当初始拉应变小于 1.5%时，水胶比 0.25 的损伤 ECC 在水冻融或盐冻融过程中再水化生成的 $CaCO_3$ 和 $Ca(OH)_2$ 填充了裂缝，冻融 10 次后的 ECC 毛细吸水系数与冻融前几乎相同。但是，UHPC 密实度高，再水化产物体积膨胀产生膨胀应力，当膨胀应力大于抗拉强度时，即会在混凝土内部产生微裂缝，导致其性能劣化。杨雷等[11]研究表明，水灰比越低，混凝土中未水化水泥颗粒越多，后期再水化产物的破坏作用越大。Wang 等[12]研究表明，水胶比 0.20 的 UHPC 20 ℃水浴浸泡 2 a 后抗压强度降低了 14.5%。管学茂等[13]研究表明，水灰比 0.28 的混凝土 80 ℃水浴浸泡 7 d 后抗压强度较再水化前降低了 16.1%。

再水化作用对水泥基材料可能会起到增强或损伤作用，其对宏观性能的影响机理并不明确。目前，未水化水泥再水化的评价多采用 Hillemeier[14]提出的高温水浴法，但水浴温度过高(>70 ℃)，则不能排除二次钙矾石膨胀对水泥基材料性能的影响[15]，可能会夸大未水化水泥的再水化问题。高温水浴环境下钢纤维可能产生锈蚀膨胀对再水化作用产生影响，且硅粉的稀释效应[16]、物理加速效应[17]和对自收缩的促进效应[18–19]使再水化作用对水泥基材料性能的影响机理更为复杂，同时 UHPC 基体材料属于典型的低水胶比胶凝材料体系，因此，针对不掺硅粉 UHPC 基体开展再水化研究，对标准养护 28 d 后的不同水灰比(0.15~0.35)的水泥石进行 60 ℃水浴加速再水化试验，以再水化结合水量、试件膨胀率和抗压强度为评价指标，研究再水化作用对其水稳定性的影响，并建立 UHPC 基体再水化模型。结合扫描电镜(SEM)和压汞(MIP)试验，基于建立的再水化模型，分析再水化作用机理。

1　实验

1.1　原材料与配合比

水泥采用中联 P·I 42.5 基准水泥，其比表面积为 342 m^2/kg，密度为 3.16 g/cm^3，水泥的化学组成和矿物组成分别如表 1 和表 2 所示。减水剂采用聚羧酸高性能减水剂，减水率 30%，含固量 40%。为了分析再水化作用对 UHPC 基体水稳定性的影响，设计了不同的实验配合比，其中，水灰比分别为 0.15、0.20、0.25、0.30、0.35，如表 3 所示。

1.2　方法

1.2.1　再水化试验制度　　试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm，每组制作 3 个试件。试件成型 1 d 后拆模并放入标准养护室[温度(20±2) ℃，相对湿度≥95%]养护至 28 d。将标准养护 28 d 后的试件浸泡于 60 ℃水中模拟加速再水化，浸泡至规定测试时间时，分别测试其膨胀率、抗压强度、化学结合水量及微观结构变化。

表 1　水泥的化学组成

Table 1　Chemical composition of cement　　*w*/%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O_{eq}	*f*-CaO
22.19	4.48	3.23	63.10	2.41	2.57	0.53	0.88

w is mass fraction.

表 2　水泥的矿物组成

Table 2　Mineral composition of cement　　*w*/%

C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
56.23	22.08	6.40	10.28

表 3　实验配合比

Table 3　Experimental mixing ratios

Mixing ratio No.	Cement	Superplasticizer	Water-cement ratio
UM15	1.000	0.030	0.15
UM20	1.000	0.010	0.20
UM25	1.000	0.005	0.25
UM30	1.000	0.003	0.30
UM35	1.000	0.001	0.35

1.2.2　试件膨胀率测试　　试件膨胀率按照 JC/T 603《水泥胶砂干缩试验方法》测定，仪器选用比长仪，测试时间为再水化 0、1、2、3、7、9、14、21、28、56、72、90、120、150、180、270、360 d。从水中取出待测试件后，迅速擦拭试件表面水分并立即测试其长度。试件膨胀率按照式(1)计算。

$$\varepsilon_t = \frac{l_t - l_0}{l_0} \times 100 \quad (1)$$

式中：ε_t为试件在再水化 t (d)时的膨胀率，%；l_t为试件在再水化 t (d)时的长度，mm；l_0为试件在再水化 0 (d)时的长度，mm。

1.2.3 抗压强度测试 抗压强度按照 GB/T 17671《水泥胶砂强度检验方法》测定，测试时间为再水化 0、3、7、14、28、56、90、360 d。抗压强度试件破型后，随机选取碎块放入丙酮中以终止水化，用于化学结合水量测定、SEM 观察和 MIP 测试。

1.2.4 化学结合水量测试 化学结合水量测定采用烧失量法，每组 3 个试样，测试时间为再水化 0、1、3、7、14、28、56、90、360 d。将碎块试样研磨成粉末至可全部通过 80 μm 孔径的筛，然后将粉末试样置于干燥器中备用。测试时每个试样重约 10 g，将粉末试样放入高温炉中升温至 105 ℃至恒重，试样冷却后称重，试样称重后再将其置于高温炉中，升温至 950 ℃至恒重，试样冷却后再次称重。试样的化学结合水量计算公式按照文献[5]执行。试样的水泥水化度按照式(2)[20]计算。

$$\alpha_t = \frac{W_n(t)}{W_\infty} \quad (2)$$

式中：α_t为再水化 t (d)时试样的水泥水化度；$W_n(t)$为再水化 t (d)时试样的化学结合水量，%；W_∞为水泥完全水化时的化学结合水量，%，按照水泥各氧化物含量计算[21]可得其值为 24.56%。

1.2.5 微观结构测试 采用 Quanta FEG 250 场发射环境扫描电子显微镜开展 SEM 试验观测试样微观形貌变化，放大倍数为 20~300 000 倍，加速电压为 20 kV，样品为大小 5 mm 左右的薄片状颗粒，测试时间为再水化 0、14、28、90、360 d。采用 Poremaster–60GT 压汞仪开展 MIP 试验分析试样孔结构变化，孔径测量范围为 3~950 000 nm，最大工作压力为 60 000 Pa，样品为大小 5 mm 左右的块状颗粒若干，约为 2 g，测试时间为再水化 0、90、360 d。

2 结果与讨论

2.1 再水化结合水量

图 1 为再水化过程中水泥石再水化结合水量(简称结合水量)测定曲线。由图 1 可见，不同水灰比水泥石的结合水量随再水化时间的增长不断增大。

再水化前期(0~56 d)，在低水灰比(0.15~0.30)范围内，水灰比越低，水泥石结合水量越大。这是由水泥石中的未水化水泥颗粒数量随水灰比的降低而增大，当水泥石接触到外界水分时导致水泥的再水化反应更加剧烈造成的。而再水化后期(56~360 d)，在低水灰比(0.15~0.30)范围内，水灰比越低，水泥石结合水量反而越小。再水化 360 d 时，UM15、UM20、UM25、UM30 结合水量分别为 2.786%、3.407%、3.350%、4.328%。这是由外界水分及水泥石内部水分在试件中的扩散难度随水灰比的降低而增大所导致的。

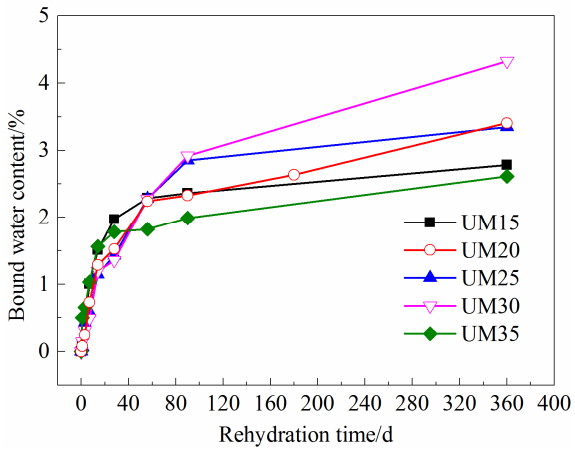
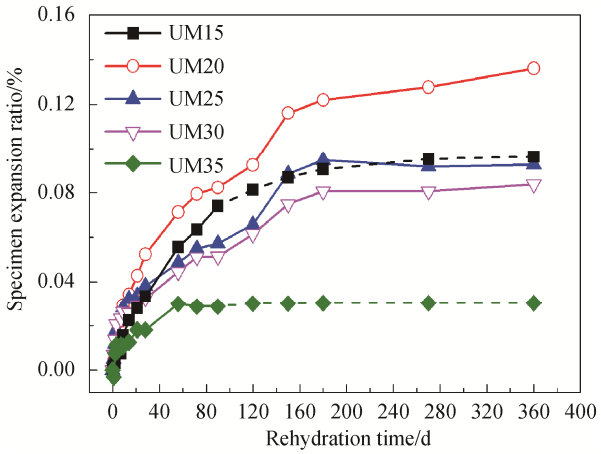


图 1 结合水量测定曲线

Fig. 1 Determination curves of bound water contents

2.2 试件膨胀率

图 2 为再水化过程中水泥石试件膨胀率测定曲线。由图 2 可见，不同水灰比水泥石的试件膨胀率随再水化时间的增长不断增大，前期增长较快，后期逐渐减缓。这和 Igarashi 等[18]、葛晓丽[22]的试验结果相一致。再水化过程中，试件膨胀率随水灰比的降低呈增大趋势。再水化 90 d 时，UM15、UM20、UM25、UM30、UM35 试件膨胀率分别达到 0.074%、0.082%、0.057%、0.051%、0.029%。



Note: The specimen expansion ratios of UM15 and UM35 after rehydration for periods of 120-360 d were the predicted values, and the correlation coefficients of the fitting formulas were 99.3% and 89.0%, respectively.

图 2 试件膨胀率测定曲线

Fig. 2 Determination curves of specimen expansion ratios

再水化前期，水灰比越低，水泥石结合水量越大，再水化反应越剧烈，导致试件膨胀率较大。再水化后期，水灰比越低，水泥石结合水量越小，再水化反应越缓慢，但试件膨胀率仍然较大。这是因为低水灰比水泥石密实度很高，新生再水化产物挤压周围未水化水泥颗粒和已有水化产物，同时其内部的未水化水泥颗粒数量相对较多，未水化水泥颗粒弹性模量更高达(126.3±20.6) GPa[23]，远大于低密度 C-S-H、高密度 C-S-H 的弹性模量(20±2)、(31±4) GPa[24]，导致水泥石试件膨胀率仍然较大。

2.3　抗压强度

图 3 为再水化过程中水泥石抗压强度测定曲线。由图 3 可见，不同水灰比水泥石的抗压强度随再水化时间的增长呈增大和减小交替出现的趋势。再水化前，水泥石抗压强度随水灰比的降低而增大。

再水化前期，UM15、UM25、UM30 均在再水化 14 d 时达到第 1 个峰值强度，UM35 在再水化 7 d 时达到第 1 个峰值强度，相较于再水化前，强度分别提高了 20.1%、14.7%、30.5%、8.3%。显然，UM30 在再水化前期的抗压强度增长幅度最大，且之后急剧减小。这可能是因为再水化前期高水灰比水泥石内部以填充修复为主，强度逐渐达到峰值，当水泥石内部逐渐没有足够空间容纳再水化产物时，再水化产物体积膨胀导致内应力增大，水泥石内部生成微裂缝[7,14]，导致抗压强度急剧减小，而低水灰比(0.15~0.25)水泥石密实度高，显著的再水化反应导致微裂缝较早出现，释放了部分膨胀应力，因此，低水灰比水泥石抗压强度在再水化前期有所增长且并未出现急剧减小的现象。

再水化过程中，UM15、UM25、UM30 抗压强度均在再水化 90 d 时达到最大值，UM35 抗压强度在再水化 56 d 时达到最大值，相较于再水化前，强度分别增长了 22.5%、28.4%、40.2%、27.2%。显然，UM30 抗压强度增长率最大，再水化效果最为显著。这是由于在后期再水化过程中，相对较高的水灰比和早期开展的微裂缝不会导致水分在水泥石中的扩散难度过大，同时水泥石中也存在相当数量的未水化水泥颗粒所导致的。

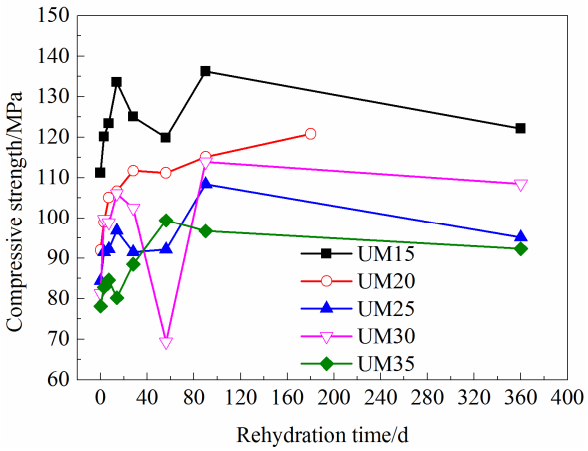
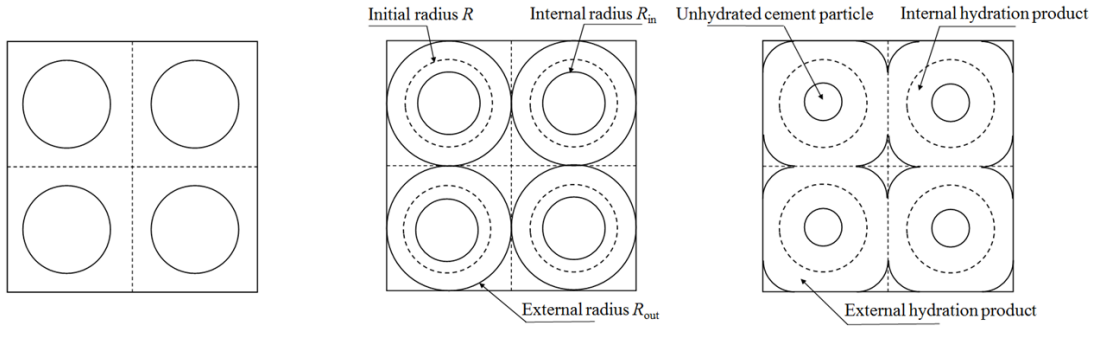


图 3　抗压强度测定曲线

Fig. 3　Determination curves of compressive strengths

3　再水化模型

UHPC 基体的再水化影响其微结构的形成，从而对其性能产生重要影响，因此建立 UHPC 基体再水化模型分析其再水化进程。假设水泥颗粒为球状，与水拌和后，初始半径为 R 的水泥颗粒均匀分散在水中，并与周围相应的水构成一个边长为 L_R 的正方体水化单元[25]。将水泥水化过程分为 3 个阶段：水泥颗粒未接触阶段、水泥颗粒与水化单元的各接触面未接触阶段、水泥颗粒与水化单元的各接触面相连阶段，水泥水化过程二维模型如图 4 所示[26–27]。



(a) Stage 1($R_{out} < \frac{1}{2}L_R$)　(b) Stage 2 ($\frac{1}{2}L_R \leqslant R_{out} < \frac{\sqrt{2}}{2}L_R$)　(c) Stage 3 ($\frac{\sqrt{2}}{2}L_R \leqslant R_{out} < \frac{\sqrt{3}}{2}L_R$)

Note: R_{in} is the radius of unhydrated cement particle, abbreviated as the internal radius, and R_{out} is the radius of hydrated cement particle, abbreviated as the external radius.

图 4　水泥水化进程二维模型

Fig. 4　Two-dimensional model of cement hydration process

初始半径为 R 的水泥颗粒在水化过程第 i 步的水化程度 $\alpha_{R,i}$ 按照式(3)[26]计算。

$$\alpha_{R,i}=1-(\frac{R_{in,R,i}}{R})^3 \tag{3}$$

式中：$R_{in,R,i}$ 为水泥颗粒在水化过程第 i 步时的内半径。

温度、孔隙水分、孔隙饱和度、水泥和水接触面积、水泥颗粒空间分布等因素都会对水泥水化速率产生影响，考虑以上因素对水泥水化过程影响时，水泥颗粒在水化过程第 i 步时的内半径变化量 $\mathrm{d}R_{in,R}$ 按照式(4)[26]计算。

$$\mathrm{d}R_{in,R,i}=\eta_1^{\frac{1}{\eta_2}}\eta_3\eta_4\eta_5\mathrm{d}R^{t}_{in,i} \tag{4}$$

式中：$\mathrm{d}R^{t}_{in,R,i}$ 是水泥颗粒在水化过程第 i 步时的内半径理论变化量，根据 Krstulović–Dabić 的水泥水化动力学的微观方程式[28]和最小耗能原理确定；η_1、η_2、η_3、η_4、η_5 分别是水泥颗粒水化单元孔隙中水含量、孔隙饱和度、水化单元温度、水化度和水化单元中水泥颗粒与水的接触面积减小对水泥颗粒内半径变化量影响系数。

再水化过程中，水分供给的改变会引起水泥颗粒水化单元孔隙中水含量影响系数 η_1、孔隙饱和度影响系数 η_2 的变化。不同水灰比水泥石的密实度有所差异，导致各自的水分迁移效率有所不同，且水泥石再水化产生的增强和损伤作用对其内部水分迁移通道的数量也会产生影响。在水化模型中引入水灰比改变量(Δr)(以配合比 UM20 试验值为基准)、水分迁移效率影响系数(ξ_w)和再水化作用影响系数(γ_r)，计算公式如式(5)~式(7)所示。

$$\Delta r=\frac{\Delta m_w(t)}{m_c} \tag{5}$$

$$\xi_w=k+\delta\cdot n^t \tag{6}$$

$$\gamma_r=a-f\cdot e^{(-t/g)} \tag{7}$$

式中：r 为水灰比；t 为再水化时间；$\Delta m_w(t)$为水分迁移质量；m_c 为水泥质量；a、f、g 为与再水化作用有关的参数；k、δ、n 为与水灰比有关的参数。

其中，k、δ、n 按照式(8)~式(10)计算。

$$k=\beta\cdot|r-\lambda|^{\varphi} \tag{8}$$

$$\delta=\mu\cdot|r-\theta|^{\upsilon} \tag{9}$$

$$n=\frac{1}{\omega+\chi\cdot r+\rho\cdot r^2} \tag{10}$$

式中：β、λ、φ、μ、θ、υ、ω、χ、ρ 等系数由分析确定。

直径大于 80 μm 的水泥颗粒发生的水化反应很弱，因此，分析水泥颗粒粒径分布对水泥水化进程的影响时，水泥颗粒直径计算范围为 0~80 μm[27]。水泥在水化过程第 i 步时的水化度 α_i 按照式(11)计算。

$$\alpha_i=\gamma_r\xi_w\sum_{2R=0}^{80}Y(2R)\alpha_{R,i} \tag{11}$$

式中：$Y(2R)$为水泥颗粒粒径分布函数。

按照水泥水化度试验值和模型值吻合较高的原则，通过不断调整水化模型中引入的水分迁移效率影响系数(ξ_w)和再水化作用影响系数(γ_r)的函数形式及相关系数，分别给出所建立的再水化模型中水分迁移效率影响系数(ξ_w)与再水化作用影响系数(γ_r)中的未知参数取值，如表 4 所示。然后即可按照式(11)计算 UHPC 基体在不同再水化时间的水泥水化度。

表 4 模型中参数取值

Table 4 Parameter values in the model

Key parameters introduced into the model	Parameters related to water-cement ratio or rehydration effect	Coefficient	Coefficient value	Correlation coefficient
Influence coefficient of water migration efficiency (ξ_w)	k	β	1.036	
		λ	0.356	0.856
		φ	0.022	
	δ	μ	24.892	
		θ	0.227	0.937
		υ	2.325	
	n	ω	-1.222	
		χ	21.066	0.781
		ρ	-41.707	
Influence coefficient of rehydration effect (γ_r)	a		1.083	
	f		0.127	0.925
	g		47.588	

Note: k, δ and n are the parameters related to water-cement ratio, and a, f and g are the parameters related to rehydration effect.

为了验证模型的正确性，利用再水化模型分别计算了水灰比 0.20 的水泥石水浴 20、30、40、60、80 ℃的水泥水化度，并与同课题组罗玲玲试验结果[6]进行了对比，如图 5 所示。由图 5 可见，水泥水化度模型值和试验值相关性良好，验证了模型的有效性。

4　基于再水化模型的水稳定性分析

根据再水化模型中水泥水化度计算过程，可以得到不同水灰比水泥石的水泥水化度随再水化时间变化曲线，如图 6 所示。由图 6 可见，不同水灰比水泥石的水泥水化度随再水化时间的增长不断增大，前期增长较快，后期逐渐减缓。再水化过程中，水灰比越低，水泥水化度越小。

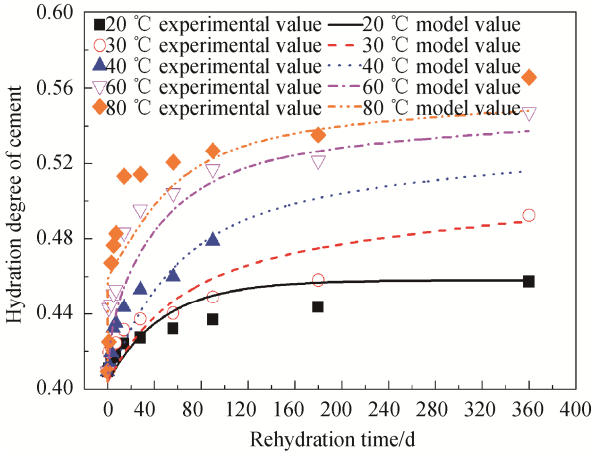


图 5　水泥水化度模型值和试验值对比曲线

Fig. 5　Comparison of model and experimental values of hydration degree of cement

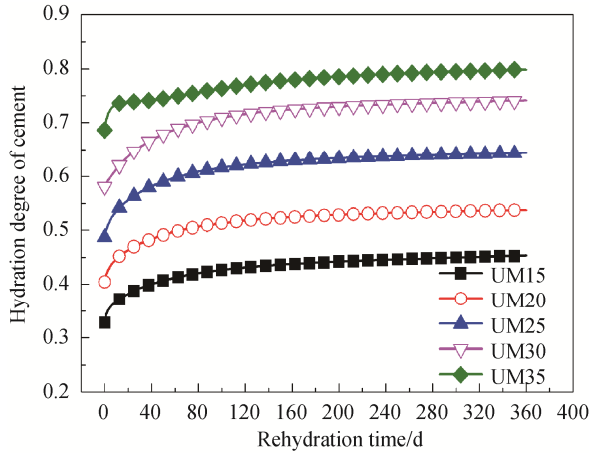


图 6　水泥水化度随再水化时间变化曲线

Fig. 6　Variation in hydration degree of cement as a function of rehydration time

由图 6 可以得到不同水灰比水泥石的水泥水化速率随再水化时间变化曲线，如图 7 所示。由图 7 可见。在低水灰比(0.15~0.30)范围内，水灰比越高，水泥水化速率越大；而水灰比(0.35)较高时，水泥水化速率却较小。再水化 90 d 时，UM15、UM20、UM25、UM30、UM35 水泥水化速率分别为 3.012×10^{-4}/d、3.256×10^{-4}/d、3.832×10^{-4}/d、4.534×10^{-4}/d、3.700×10^{-4}/d。分析可知，再水化过程中 UM30 较大的水泥水化速率导致其具有较高的抗压强度增长幅度，这和前文中的抗压强度变化规律相一致。

下面以 UM25 为例，进一步分析再水化作用对 UHPC 基体水稳定性的影响机理。UM25 试件膨胀率、抗压强度增长率与水泥水化速率的关系如图 8 所示。由图 8 可见，水泥石的水泥水化速率随再水化时间的增长快速减小，之后逐渐趋于稳定，试件膨胀率随再水化时间的增长不断增大，而抗压强度则随再水化时间的增长呈增大和减小交替出现的趋势。

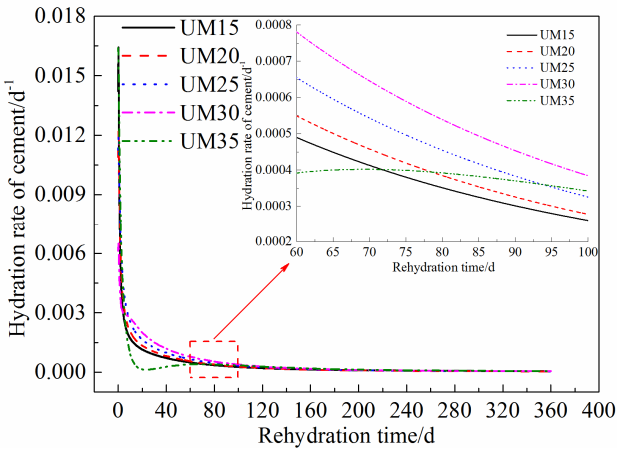


图 7　水泥水化速率随再水化时间变化曲线

Fig. 7　Variation in hydration rate of cement as a function of rehydration time

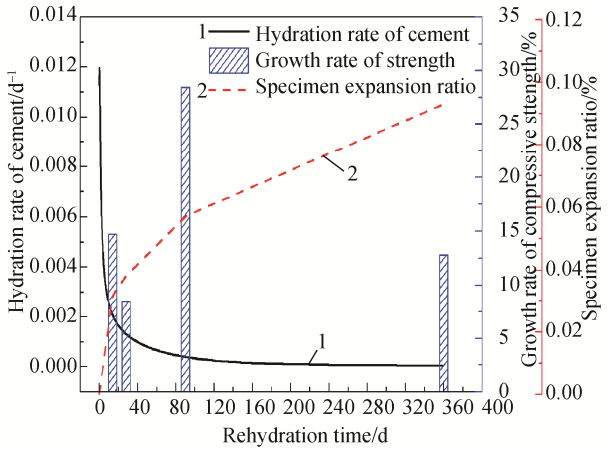
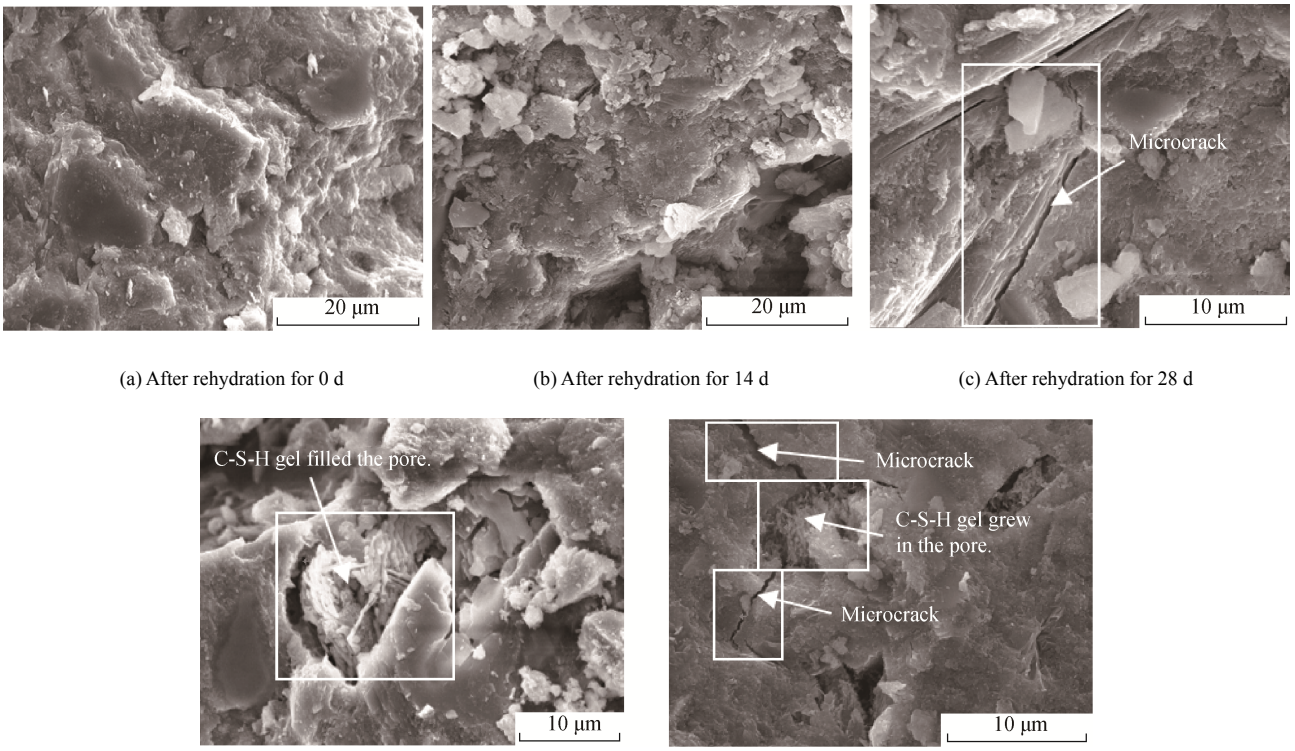


图 8　试件膨胀率、抗压强度增长率与水泥水化速率的关系

Fig. 8　Relationships between specimen expansion ratio, growth rate of compressive strength and hydration rate of cement

再水化 0、14、28、90 和 360 d 时 UM25 的 SEM 试验结果如图 9 所示。由图 9 可见，水泥石在再水化过程中存在损伤裂缝的产生及连接贯通、再水化产物填充孔隙、孔隙周围的成块 C-S-H

凝胶上产生多条微裂缝等现象。再水化 0、90、360 d 时 UM25 的孔结构试验结果如图 10 所示，同时根据分形理论[29]计算了 UM25 在不同再水化时间的分形维数，同时基于分形维数与小孔数量的相关性[30]，给出了水泥石分形维数与 3~50 nm 范围小孔所占体积比的关系，如图 11 所示。由图 10 和图 11 可见，再水化过程中，水泥石的孔体积、平均孔径先减小后增大，而分形维数和 3~50 nm 范围小孔所占体积比先增大后减小，孔结构先细化后粗化。



(a) After rehydration for 0 d (b) After rehydration for 14 d (c) After rehydration for 28 d

(d) After rehydration for 90 d (e) After rehydration for 360 d

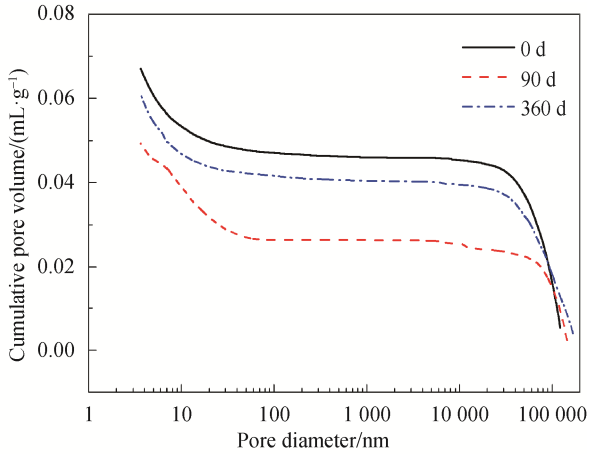
图 9 UHPC 基体的 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of UHPC matrix

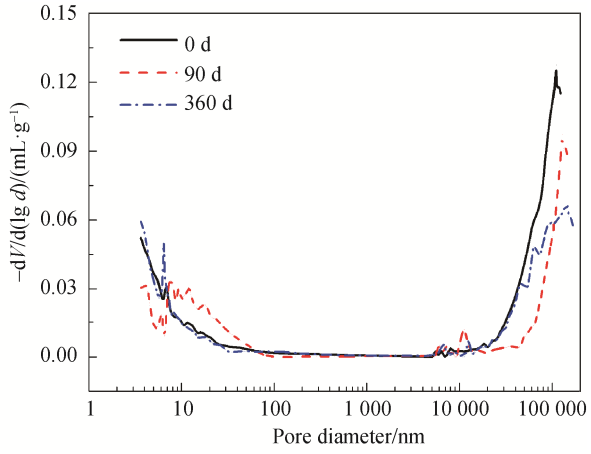
再水化前，水泥石内部结构密实，可观察到板状 C-S-H 凝胶产物(如图 9a)。再水化 0~14 d，水泥水化速率高达(20.6~112.8)×10^{-4} d^{-1}，试件膨胀率快速增长至 0.032%，水泥石更为致密(如图 9b)，此时，抗压强度较再水化前增长了 14.7%。再水化 14~28 d，水泥水化速率下降至(13.1~20.6)×10^{-4}/d，试件膨胀率增长至 0.038%，水泥石表面产生宽度和长度分别可达 0.3、20 μm 的微裂缝，同时其周围的细小裂缝有连接贯通的趋势(如图 9c)，此时，抗压强度较再水化前增长了 8.4%，但较再水化 14 d 有所降低。再水化 28~90 d，水泥水化速率下降至(3.8~13.1)×10^{-4}/d，试件膨胀率继续增长至 0.057%，新生再水化产物 C-S-H 凝胶填充了水泥石内部缺陷和孔隙(如图 9d)，同时，再水化 90 d 后，孔体积、平均孔径和孔径范围 50~1 000 nm 的孔数量明显减小，而分形维数和 3~50 nm 范围小孔所占体积比却在增大(如图 10 和图 11)，此时，抗压强度较再水化前增长了 28.4%。

分析可知，再水化 0~90 d，水泥水化速率高达(3.8~112.8)×10^{-4}/d，新生再水化产物不断填充水泥石内部孔隙和初始缺陷，孔结构复杂程度增大，孔结构细化，再水化表现为增强作用，抗压强度明显增大。

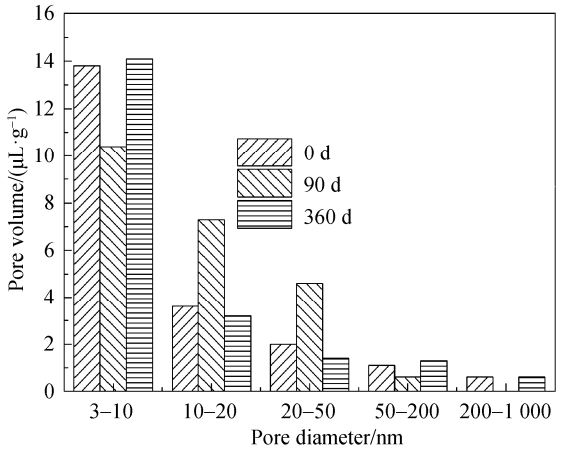
再水化 90~360 d，水泥水化速率继续下降至(0.4~3.8)×10^{-4}/d，试件膨胀率缓慢增长至 0.093%，但其增加量仍可达 0.036%，新生再水化产物填充孔隙并生长，在孔隙周围的成块 C-S-H 凝胶上发现多条走向不同的微裂缝(如图 9e)，孔体积、平均孔径和孔径范围 50~1 000 nm 的孔数量均在增大，而分形维数和 3~50 nm 范围小孔所占体积比却在减小(如图 10 和图 11)，此时，抗压强度较再水化前增长了 12.8%，但较再水化 90 d 却降低了 12.3%。



(a) Cumulative pore volume curves



(b) Pore size distribution curves

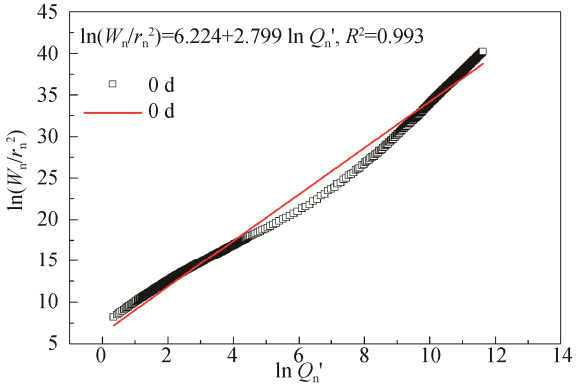


(c) Pore size distribution histogram

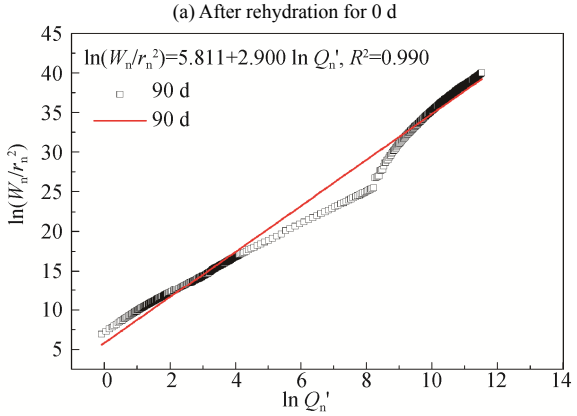
图 10　孔结构试验结果

Fig. 10　Experimental results of pore structure

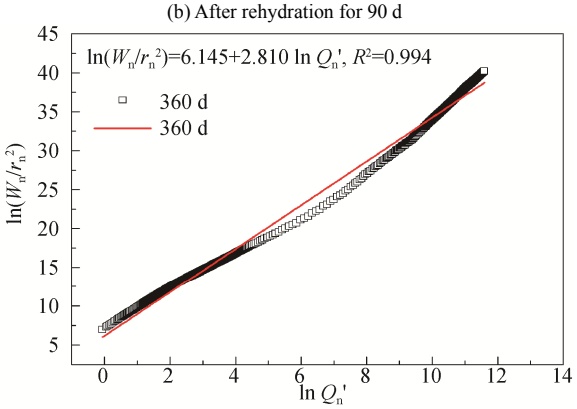
水浴环境下水泥石内部自收缩和其表面膨胀变形是同时发生的[31]，导致水泥石截面高度上存在应变梯度，而应变梯度引起的内部约束可能会导致微裂缝的出现[32]，且这种由非均匀变形引起的微裂缝是朝同一方向的。但是众多学者[19,33–34]研究表明，低水胶比混凝土材料在温度 20 ℃经过 28 d 密闭养



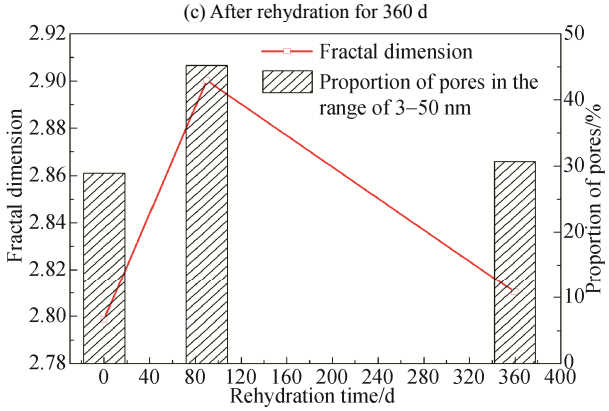
(a) After rehydration for 0 d



(b) After rehydration for 90 d



(c) After rehydration for 360 d



(d) Relationship between fractal dimension and proportion of pores in the range of 3–50 nm

图 11　水泥石在不同水化时间的分形维数与 3–50 nm 范围小孔所占体积比的关系

Fig. 11　Relationships between fractal dimensions of hardened cement pastes and proportions of pores in the range of 3–50 nm at different rehydration time

护或水浴养护后，其自收缩值已经基本稳定。同时，孔隙周围的成块 C-S-H 凝胶上生成的多条微裂缝走向并不相同，且再水化过程中试件始终表现为膨胀变形。这表明再水化后期产生的微裂缝并非由水泥石不同截面高度上的应变梯度导致，而是由再水化作用产生的。

未水化水泥发生再水化的条件之一便是要接触到水分，而水泥石中的孔隙则为外界水分迁移进入其内部提供了通道，孔隙周围的未水化水泥颗粒发生再水化更为容易，因此，在水泥石孔隙周围的成块 C-S-H 凝胶上发现了多条走向不同的微裂缝，这与王月[35]试验结果相一致，且与 Igarashi 等[18]的观测结果并无矛盾之处。

综上所述，再水化 90~360 d，水泥水化速率[(0.4~3.8)×10^{-4}/d^{-1}]缓慢，水泥石内部逐渐没有足够空间容纳再水化产物，再水化产物体积膨胀导致内应力增大，水泥石内部生成微裂缝，孔结构复杂程度降低，孔结构粗化，再水化表现为损伤作用，抗压强度降低。

5 结论

1) 60 ℃水浴条件下，在低水灰比(0.15~0.30)范围内，水灰比越低，水泥石再水化结合水量在前期越大，后期反而越小。再水化过程中，水泥石试件膨胀率随水灰比的降低呈增大趋势。不同水灰比的水泥石抗压强度随再水化时间的增长呈增大和减小交替出现的趋势。

2) 根据再水化模型计算的水泥水化度模型预测结果和试验结果吻合良好，表明所建立的模型可以较准确地模拟 UHPC 基体的再水化过程。在低水灰比(0.15~0.30)范围内，水灰比越高，水泥水化度及其水化速率越大，而水灰比(0.35)较高时，水泥水化度较高但其水化速率较低。

3) 再水化作用前期，水泥水化速率快，生成的再水化产物填补了水泥石内部初始孔隙，起到增强作用；后期水泥水化速率缓慢，由于没有足够的空间容纳再水化产物，产物体积膨胀产生内部应力，进而产生微裂缝，导致性能劣化。对于长期在水环境中服役的 UHPC 结构，再水化作用对其性能的影响不容忽视。

参考文献:

[1] LEE N K, KOH K T, KIM M O, et al. Uncovering the role of micro silica in hydration of ultra-high performance concrete (UHPC)[J]. Cem Concr Res, 2018, 104: 68–79.

[2] LIN Y Z, YAN J C, WANG Z F, et al. Effect of silica fumes on fluidity of UHPC: Experiments, influence mechanism and evaluation methods[J]. Constr Build Mater, 2019, 210: 451–460.

[3] TAFRAOUI A, ESCADEILLAS G, LEBAILI S, et al. Metakaolin in the formulation of UHPC[J]. Constr Build Mater, 2009, 23(2): 669–674.

[4] SCIVENNER K, QUZIA A, JUILLAND P, et al. Advances in understanding cement hydration mechanisms[J]. Cem Concr Res, 2019, 124: 1–16.

[5] AN M Z, WANG Y, YU Z R. Damage mechanisms of ultra-high-performance concrete under freeze-thaw cycling in salt solution considering the effect of rehydration[J]. Constr Build Mater, 2019, 198: 546–552.

[6] 罗玲玲. 再水化作用对低水灰比水泥基材料性能的影响研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2018.
LUO Lingling. Effect of rehydration on properties of cement-based materials with low water-cement ratio (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing Jiaotong University, 2018.

[7] 葛晓丽, 刘加平, 王育江, 等. 未水化水泥颗粒后期水化对 UHPC 性能的影响[J]. 土木建筑与环境工程, 2016, 38(1): 40–45.
GE Xiaoli, LIU Jiaping, WANG Yujiang, et al. J Civ Archit Environ Eng (in Chinese), 2016, 38(1): 40–45.

[8] HUANG H L, YE G, DAMIDOT D. Characterization and quantification of self-healing behaviors of microcracks due to further hydration in cement paste[J]. Cem Concr Res, 2013, 52(10): 71–81.

[9] HUANG H L, Ye G, PEL L. New insights into autogenous self-healing in cement paste based on nuclear magnetic resonance (NMR) tests[J]. Mater Struct, 2016, 49(7): 2509–2524.

[10] ZHU Y, YANG Y Z, YAO Y. Autogenous self-healing of engineered cementitious composites under freeze-thaw cycles[J]. Constr Build Mater, 2012, 34: 522–530.

[11] 杨雷, 管学茂. 混凝土中未水化水泥后期水化的危害研究[J]. 水泥工程, 2004(3): 8–11.
YANG Lei, GUAN Xuemao. Cem Eng (in Chinese), 2004(3): 8–11.

[12] WANG Y, AN M Z, YU Z R, et al. Impacts of various factors on the rehydration of cement-based materials with a low water-binder ratio using mathematical models[J]. Constr Build Mater, 2016, 125: 160–167.

[13] 管学茂, 杨雷, 姚燕. 低水灰比高性能混凝土的耐久性研究[J]. 混凝土, 2004 (10): 3–4, 24.
GUAN Xuemao, YANG Lei, YAO Yan. Concrete (in Chinese), 2004(10): 3–4, 24.

[14] HILLEMEIER B, SCHRODER M. Poor durability of high performance concrete with water cement ratio<0.3[A] //Durability of High Performance Concrete, Proc. RILEM Workshop[C], Cachan, France, 1995: 70–75.

[15] 阎培渝, 覃肖, 杨文言. 大体积补偿收缩混凝土中钙矾石的分解与二次生成[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(4): 319–324.
YAN Peiyu, QIN Xiao, YANG Wenyan. J Chin Ceram Soc, 2000, 28(4): 319–324.

[16] ZENG Qiang, LI Kefei, FEN-CHONG T, et al. Determination of cement hydration and pozzlanic reaction extents for fly-ash cement pastes[J]. Constr Build Mater, 2012, 27(1): 560–569.

[17] LAWRENCE P, CYR M, RINGOT E. Mineral admixtures in mortars: effects of insert materials on short-term hydration[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(12): 1939–1947.

[18] LGARASHI S I, KUBO H R, KAWAMURA M. Long-term volume changes and microcracks formation in high strength mortars[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(6): 943–951.

[19] 刘建忠, 孙伟, 缪昌文, 等. 矿物掺合料对低水胶比混凝土干缩和自收缩的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2009, 39(3): 580–585.
LIU Jianzhong, SUN Wei, MIAO Changwen, et al. J Southeast Univ: Nat Sci Ed (in Chinese), 2009, 39(3): 580–585.

[20] 王培铭, 彭宇, 刘贤萍. 聚合物改性水泥水化程度测定方法比较[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(8): 1116–1123.
WANG Peiming, PENG Yu, LIU Xianping. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(8): 1116–1123.

[21] PAPADAKIS V G. Experimental investigation and theoretical modeling of silica fume activity in concrete[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(1): 79–86.

[22] 葛晓丽. 低水胶比水泥基材料的水稳定性及机理[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
GE Xiaoli. The water stability and mechanism of low water binder ratio cement based materials (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2017.

[23] MILLER M, BOBKO C, VANDAMME M, et al. Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(4): 467–476.

[24] ACKER P. Micromechanical analysis of creep and shrinkage mechanisms //Proceedings of the Sixth International Conference CONCREEP6: Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Other Quasi-Brittle Materials[C], Oxford, UK, 2001: 15–25.

[25] PARK K B, NOGUCHI T, PLAWSKY J. Modeling of hydration reactions using neural networks to predict the average properties of cement paste[J]. Cem Concr Res, 2005, 35(9): 1676–1684.

[26] 金贤玉, 王宇纬, 田野，等. 基于微观信息的水泥水化动力学模型研究[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(5): 862–867.
JIN Xianyu, WANG Yuwei, TIAN Ye, et al. J Build Mater (in Chinese), 2014, 17(5): 862–867.

[27] 田野. 复掺矿物掺合料混凝土性能及抗裂机理、微观特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
TIAN Ye. Investigation on the performance, cracking mechanism and micro-properties of concrete incorporated with mineral admixtures (in Chinese, dissertation). Hangzhou: Zhejiang University, 2007.

[28] DABIĆ P, KRSTULOVIĆ R, RUŠIĆ D. A new approach in mathematical modelling of cement hydration development[J]. Cem Concr Res. 2000, 30(7): 1017–1021.

[29] 郭明磊, 肖佳, 左胜浩. 水泥-石灰石粉胶凝材料孔结构多重分形特征以及与渗透性的关系[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(5): 617–624.
GUO Minglei, XIAO Jia, ZUO Shenghao. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(5): 617–624.

[30] ZENG Q, LUO M Y, PANG X Y, et al. Surface fractal dimension: an indicator to characterize the microstructure of cement-based porous materials[J]. Appl Surf Sci, 2013, 282: 302–307.

[31] TAZAWA E, MIYAZAWA S. Experimental study on mechanism of autogenous shrinkage of concrete[J]. Cem Concr Res, 1995, 25(8): 1633–1638.

[32] TAZAWA E, MIYAZAWA S. Tensile and flexural strength of cement mortar subjected to non-uniform self-stress[J]. Mag Concr Res, 1992, 44(161): 241–248.

[33] 王冲, 王勇威, 蒲心诚, 等. 超低水胶比水泥混凝土的自收缩特性及其机理[J]. 建筑材料学报, 2010(1): 79–83.
WANG Chong, WANG Yongwei, PU Xincheng, et al. J Build Mater (in Chinese), 2010(1): 79–83.

[34] 刘丹. 不同养护制度下活性粉末混凝土早期收缩的模型研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2017.
LIU Dan. Research on the early-age shrinkage model of reactive powder concrete in different curing conditions (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing Jiaotong University, 2017.

[35] 王月. 氯盐冻融循环与侵蚀作用下活性粉末混凝土的耐久性研究[D]. 北京: 北京交通大学,2016.
WANG Yue. Durability of reactive powder concrete under the action of chloride salt freeze-thaw cycling and erosion (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing Jiaotong University, 2016.