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.0454-5648.20200255

膨胀剂与内养剂对超高性能混凝土性能的影响

刘路明[1]，方 志[1,2]，黄政宇[1]，裴炳志[3]，吴玉友[4]

(1. 湖南大学土木工程学院，长沙 410082；2. 湖南大学风工程与桥梁工程湖南省重点实验室，长沙 410082；
3. 湖北省交通投资集团有限公司，武汉 430070；4. 佛山科学技术学院交通与土木建筑学院，广东 佛山 528225)

摘 要：为降低或完全补偿超高性能混凝土(UHPC)的自收缩，研究了膨胀剂单掺、内养剂单掺、膨胀剂与内养剂复掺对 UHPC 的流动性、凝结时间、强度和自收缩的影响。结果表明：膨胀剂的加入明显降低和缩短了 UHPC 的流动性和凝结时间，内养剂的加入可以提高和延长掺膨胀剂 UHPC 的流动性和凝结时间；4%掺量的膨胀剂能小幅提高 UHPC 的强度，8%掺量的膨胀剂会降低 UHPC 的强度，内养剂的加入能改善掺 8%膨胀剂 UHPC 的强度；4%掺量的膨胀剂能降低 34.4%的自收缩，8%掺量的膨胀剂能完全补偿 UHPC 的自收缩，但存在体积安定性不良的问题，内养剂的加入能进一步降低掺 4%膨胀剂 UHPC 的自收缩和改善掺 8%膨胀剂 UHPC 的体积安定性。因此膨胀剂与内养剂复掺是一种较理想的用于降低 UHPC 自收缩的方法。

关键词：超高性能混凝土；膨胀剂；高吸水树脂；自收缩；强度
中图分类号：TU528.572　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)11–1706–10
网络出版时间：2020–09–22



Effects of Expansive Agent and Super-Absorbent Polymer on Performance of Ultra-high Performance Concrete

LIU Luming[1], *FANG Zhi*[1,2], *HUANG Zhengyu*[1], *PEI Bingzhi*[3], *WU Yuyou*[4]

(1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Key Laboratory for Wind and Bridge Engineering of Hunan Province, Changsha 410082, China; 3. Hubei provincial communications investment group, Wuhan 430070, China; 4. College of transportation and civil buildings, Foshan University, Foshan 528225, Guangdong China)

Abstract: In order to reduce or compensate the autogenous shrinkage of ultra-high performance concrete (UHPC), effects of expansive agent, super-absorbent polymer (SAP), expansive agent (EA) and SAP on the slump flow, setting time, strength and autogenous shrinkage of UHPC were investigated. The results show that EA can reduce the slump flow and shorten the setting time of UHPC, the addition of SAP increases the slump flow and the setting time of UHPC with EA. The EA addition of 4% can slightly increase the compressive and flexural strength of UHPC, the EA addition of 8% can decrease the compressive and flexural strength of UHPC, and the addition of SAP increases the compressive and flexural strength of UHPC with the EA addition of 8%. The autogenous shrinkage of UHPC is reduced by 34.4% at the EA addition of 4%, and the autogenous shrinkage of UHPC is compensated completely with a volume instability at the EA addition of 8%. The SAP addition can further reduce the autogenous shrinkage of UHPC at the EA addition of 4% and increase the volume stability of UHPC at the EA addition of 8%. It is thus indicated that the combined addition of EA and SAP could be an ideal approach to reduce the autogenous shrinkage of UHPC.

Keywords: ultra-high performance concrete; expansive agent; super absorbent polymer; autogenous shrinkage; strength

超高性能混凝土(UHPC)系基于最大密实度原理配制的一种具有高强度、高耐久性和高韧性等显著特点的新型水泥基复合材料[1–5]。UHPC 的水胶比极低(W/B 比≤0.22)，利用矿物掺合料、超细粉体和合理的骨料级配来实现颗粒的最紧密堆积，钢纤维和高性能减水剂的加入，使 UHPC 具有较好的工作性能、力学性能和耐久性能。UHPC 满足了结构工程向高度更高、跨度更大、荷载更重、寿命更长的

收稿日期：2020–04–09。　修订日期：2020–05–27。
基金项目：国家自然科学基金项目(51878262)；国家重点研发计划课题(2018YFC0705404)。
第一作者：刘路明(1988—)，男，博士。
通信作者：方志(1963—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–04–09.　**Revised date:** 2020–05–27.
First author: LIU Luming (1988–), male, Ph.D.
E-mail: lumingliu@hnu.edu.cn
Correspondent author: FANG Zhi(1963–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: fangzhi@hnu.edu.cn

方向发展的要求，是过去 30 年中最具创造性的水泥基工程材料，实现工程材料性能的大跨越。

虽然 UHPC 具有很多优点，但也存在不可忽视的缺点，极低的水胶比使 UHPC 的自收缩远大于普通混凝土。混凝土自收缩是指在与外界环境无物质交换的条件下，胶凝材料水化使得内部相对湿度逐渐降低，大量毛细孔中的水由饱和变为不饱和状态，孔的弯月面所产生的毛细负压作用于水泥石，从而导致混凝土宏观体积的减小[6]。UHPC 的用水量少于水泥充分反应所需的水，水的过快的消耗使得早龄期混凝土的内部相对湿度下降速度较快，因此自干燥现象引起的自收缩较大。Tazawa 等[7]研究了不同水胶比对水泥净浆自收缩的影响，结果表明，水泥净浆的自收缩随着水胶比的减小而增大。龙广成等[8]论述了低水胶比水泥基材料自收缩产生的机理，通过试验研究了水胶比为 0.16 的超高性能砂浆的自收缩和总收缩，结果表明，28 d 龄期的自收缩和总收缩为 430×10^{-6} 和 920×10^{-6}，自收缩占总收缩的一半以上。王冲等[9]研究了水胶比为 0.16~0.50 的混凝土的自收缩，结果表明，当水胶比低于 0.25 时，混凝土自收缩随水胶比的减小而降低；当水胶比高于 0.25 时，混凝土自收缩随水胶比的降低而增加。UHPC 早期快速发展的自收缩将增加早期开裂的风险[10–14]，极大地限制了 UHPC 的推广应用。

国内外学者为解决 UHPC 自收缩大的问题展开了大量的研究工作并取得了一些成果。通常使用的技术方法有 3 种：使用膨胀剂[15]产生体积膨胀补偿自收缩、使用内养护剂[16]提高混凝土内部相对湿度降低自收缩、使用减缩剂[17]减小毛细孔的表面张力降低自收缩。黄政宇等[18]研究了膨胀剂 HCSA 对 UHPC 自收缩的影响，结果表明，8%掺量的膨胀剂可使 UHPC 的自收缩从 680×10^{-6} 降低到 200×10^{-6} 左右，但膨胀剂掺量过多会导致强度的降低。付泽东等[19]研究了膨胀剂 CSA 对 UHPC 自收缩的影响，结果表明，10%的膨胀剂可以使得 UHPC 的自收缩降低 36%，但 10%掺量的膨胀剂也会导致强度的降低。黄政宇等[20]研究了内养剂(高吸水性树脂，SAP)对 UHPC 自收缩的影响，结果表明，内养剂可以使 UHPC 的自收缩降低 32%~46%，但对 UHPC 的强度有一定的负面影响。叶光等[21]研究了内养剂(稻壳灰)对 UHPC 自收缩的影响，结果表明，添加 20%平均粒径为 5.6 μm 的稻壳灰可以抵消水化 15 d 后 UHPC 的自收缩。Yoo 等[22]研究了减缩剂对 UHPC 自收缩的影响，结果表明，减缩剂可以使 UHPC 的自收缩降低 28.4%。

总之，目前国内外关于降低 UHPC 自收缩的研究还刚起步。上述研究表明单独使用膨胀剂、内养剂和减缩剂能在一定程度上降低 UHPC 的自收缩，但大幅降低或完全补偿 UHPC 自收缩的研究还较少。为了大幅降低或完全补偿 UHPC 的自收缩，需要膨胀剂产生足够的膨胀，补偿自收缩，但是，在水胶比较低的 UHPC 中，膨胀剂难以充分反应，导致膨胀量不足，而内养剂能够在胶凝材料凝结后释放内养护水。因此，有必要对掺膨胀剂与内养剂的超高性能混凝土的性能进行研究。基于此，本工作中以膨胀剂单掺、内养剂单掺、膨胀剂与内养剂复掺为试验参数，研究膨胀剂与内养剂对新拌超高性能混凝土性能、硬化后超高性能混凝土力学性能和收缩变形性能的影响，并采用扫描电镜观察其微观形貌，对机理进行了探讨。

1　实验

1.1　原材料

水泥：P·Ⅱ.52.5 硅酸盐水泥，28 d 抗压强度为 58 MPa，其化学组成如表 1 所示。硅灰：灰白色粉末，平均粒径 88 nm，比表面积 18 500 m^2/kg，化学组成如表 2 所示。石英粉：密度 2.63 g/cm^3，平均粒径 50.1 μm。石英砂：20~40 目，粒径范围 0.45 mm~0.9 mm。减水剂：聚羧酸减水剂，外观为粉红色粉末，减水率大于 30%。钢纤维：镀铜微细钢纤维，长度 13 mm，直径 0.2 mm，长径比为 65。膨胀剂 EA：灰白色粉末，主要膨胀源为氧化钙，次要膨胀源为无水硫铝酸钙，水中 7 d 的限制膨胀率为 0.07%，化学组成如表 3 所示。内养剂 SAP：白色粉末，平均粒径 153 μm，其吸水倍率为 126 g/g。

表 1　水泥的化学组成

Table 1　Chemical composition of cement　*w*/%

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	SO_3	MgO
24.2	2.4	2.8	64.3	1.5	1.5

w is mass fraction.

表 2　硅灰的化学组成

Table 2 Chemical composition of silica fume　*w*/%

SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	CaO	MgO	Na_2O
95.2	0.59	0.86	1.85	0.27	0.17

表 3　膨胀剂的化学组成

Table 3　Chemical composition of expansion agent EA *w*/%

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	SO_3
1	1	4	70	18

1.2 试件制作与养护

采用的配合比如表 4 所示。减水剂掺量为胶凝材料质量的 2%；钢纤维的体积掺量为 2%；膨胀剂采用内掺法代替水泥和硅灰，膨胀剂掺量为膨胀剂占总胶凝材料(水泥+硅灰+膨胀剂)的质量分数，其掺量分别为 4%和 8%；内养剂的掺量分别为胶凝材料质量的 0.2%和 0.4%。

按配合比称取水泥、硅灰、石英粉、石英砂、减水剂、膨胀剂和内养剂，倒入搅拌锅内，干拌混合 5 min。然后加水搅拌至流化，再一边搅拌一边加钢纤维，拌和 6 min。拌好后浇入试模制成凝结时间试样、力学性能以及收缩变形性能试件；试件成型后，在顶面覆盖塑料薄膜并立即移入标养室[温度(20±2) ℃，湿度 95%以上]养护，力学性能试件 72 h 后脱模并继续养护至测试龄期。收缩变形性能试件养护至终凝时间后 2 h 脱模，放入温度(20±2) ℃，相对湿度(60±5)%的环境中。

1.3 方法

1.3.1 流动性与凝结时间 流动度参照 GB/T 2419—2005《水泥胶砂流动度测方法》进行；凝结时间参照 GB/T 50080—2016《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》进行。

1.3.2 强度 抗压和抗折强度参照 GB/T 2419—2005《水泥胶砂强度检测方法》进行，测试龄期分别为 3、7、28 d 和 90 d。

1.3.3 自收缩 收缩试验按照 JC/T 603—2004《水泥胶砂干缩试验方法》进行，收缩试件在终凝时间后 2 h 拆模，拆模后用塑料薄膜将试件密封，防止水分散失，以拆模时间为收缩测试的零点，按照规定龄期测量其 1、2、3、7、14、21、28、90 d 和 180 d 的收缩变形。

1.3.4 微观结构 采用 JSM-6700LV 型扫描电镜观察分析膨胀剂与内养剂对 90 d 龄期的 UHPC 微观结构的影响。

表 4 试验配合比设计

Table 4 Mixed proportion design kg/m^3

Test	Cement	Silica fume	EA	Quartz powder	Quartz sand	Steel fiber	Superplasticizer	SAP	Water-binder ration		
									Effective	Extra	Total
1	833.8	208.5	0	83.4	958.9	157	20.8	0	0.18	0	0.18
2	800.5	200.1	41.7	83.4	958.9	157	20.8	0	0.18	0	0.18
3	767.2	191.7	83.4	83.4	958.9	157	20.8	0	0.18	0	0.18
4	833.8	208.5	0	83.4	958.9	157	20.8	2.1	0.18	0.05	0.23
5	833.8	208.5	0	83.4	958.9	157	20.8	4.2	0.18	0.10	0.28
6	800.5	200.1	41.7	83.4	958.9	157	20.8	2.1	0.18	0.05	0.23
7	767.2	191.7	83.4	83.4	958.9	157	20.8	2.1	0.18	0.05	0.23

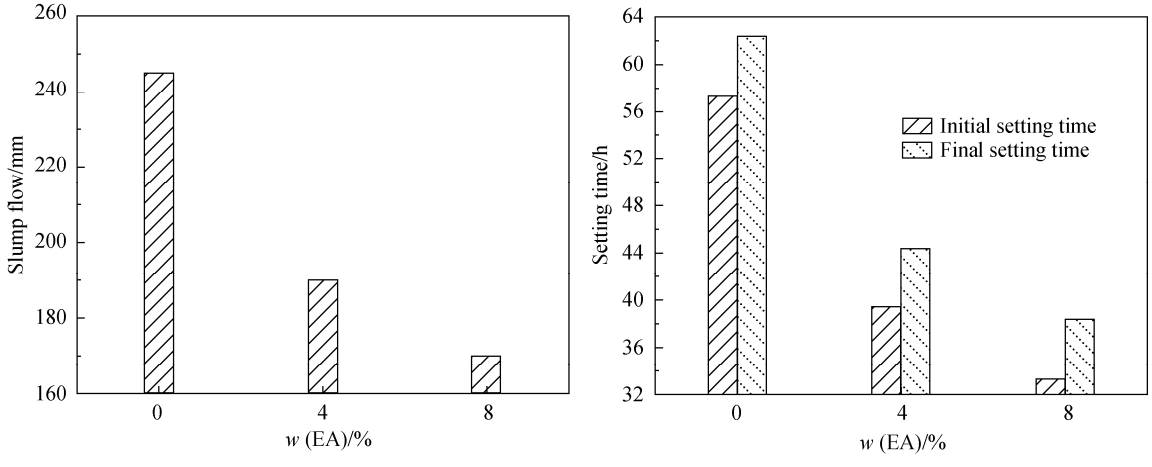
SAP—Super absorbent agent.

2 结果与讨论

2.1 膨胀剂与内养剂对 UHPC 流动性和凝结时间的影响

2.1.1 膨胀剂单掺 图 1 为掺膨胀剂 UHPC 流动性与凝结时间的测试结果。由图 1a 可见，膨胀剂掺量为 0%、4%和 8%时，流动度分别为 245、190 mm 和 170 mm，表明膨胀剂会降低新拌 UHPC 的流动性，流动度随着膨胀剂掺量的增加而降低。

采用以氧化钙为主、无水硫铝酸钙为辅的氧化



(a) Effect on slump flow (b) Effect on setting time

图 1 膨胀剂对 UHPC 流动性和凝结时间的影响

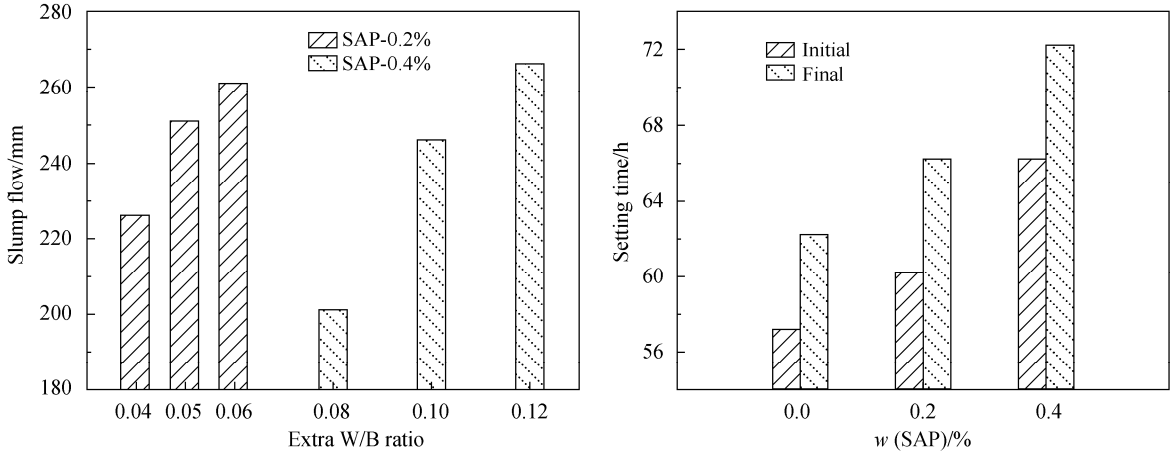
Fig. 1 Effect of EA on slump flow and setting time of UHPC

钙类膨胀剂，与传统钙矾石型膨胀剂相比，氧化钙类膨胀剂中的氧化钙活性较高，遇水后反应速度较快，膨胀剂消耗水量的增加，显著减少了新拌 UHPC 中的自由水，导致流动性降低。

由图 1b 可见，膨胀剂掺量为 0%、4%和 8%时，初凝和终凝时间分别为 57 h/62 h、39 h/44 h 和 33 h/38 h，表明膨胀剂会缩短凝结时间，随着膨胀剂掺量的增加，凝结时间逐渐缩短。

膨胀剂使 UHPC 的凝结时间缩短的原因有 2 个方面：首先，氧化钙类膨胀剂反应减少了 UHPC 的自由水，降低了 UHPC 的内部相对湿度，使得碱金属离子的浓度提高；其次，氧化钙类膨胀剂反应生成膨胀产物氢氧化钙和钙矾石晶体，由于晶体连生和体积膨胀的挤密作用，使得颗粒之间的堆积更加紧密。在上述原因的共同作用下，使得 UHPC 的凝结时间缩短。

2.1.2　内养剂单掺　　图 2 为掺内养剂 UHPC 流动性和凝结时间的测试结果。由图 2a 可见，掺内养剂后，流动度随附加水胶比的增加而增大，要获得与不掺组相同的流动度(245 mm)，掺 0.2%和 0.4%的内养剂时，附加水胶比应分别为 0.05 和 0.10。



(a) Effect on slump flow　　(b) Effect on setting time

图 2　内养剂对 UHPC 流动性和凝结时间的影响

Fig. 2　Effect of SAP on slump flow and setting time of UHPC

内养剂 SAP 是一种具有松散网络结构的低交联度的亲水性高分子化合物，具有吸收和保持大于自身质量几百倍甚至上千倍水分的能力。在加水搅拌过程中，由于离子浓度非常低，内养剂可以从浆体中快速吸水，使初始有效水胶比降低，导致新拌 UHPC 中起流动润滑作用的水减少，从而降低 UHPC 的流动性。为保持有效水胶比不变，需要根据等效流动性的原则加入附加水，恢复流动性。

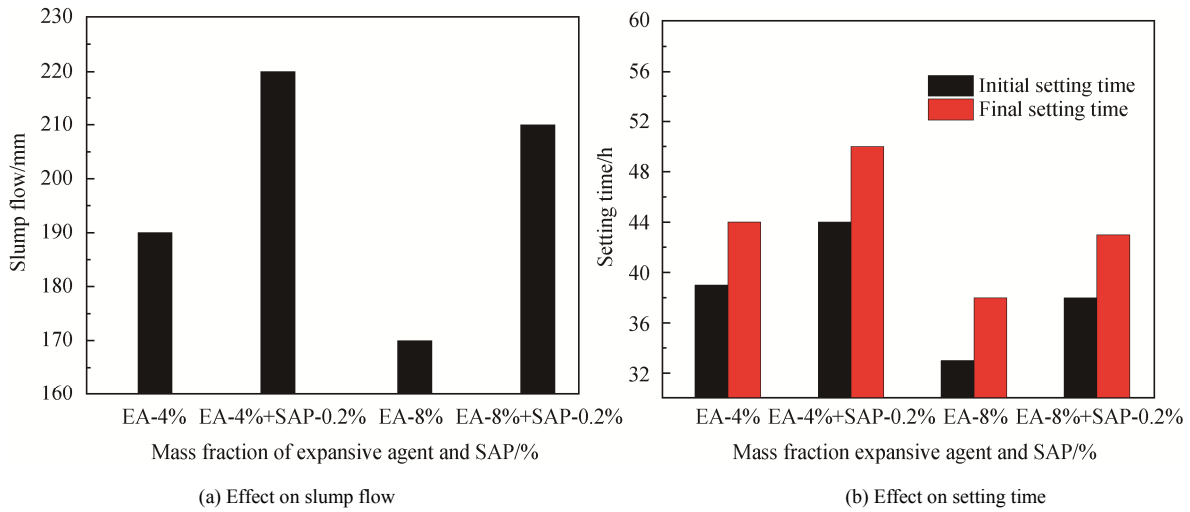
由图 2b 可见，掺 0%、0.2%和 0.4%内养剂时，UHPC 的初凝和终凝时间分别为 57 h/62 h、60 h/66 h 和 66 h/72 h，表明内养剂会延长 UHPC 的凝结时间，随着内养剂掺量的增加，凝结时间逐渐延长。

在 UHPC 早龄期水化过程中，由于水泥的水化作用，混凝土内部相对湿度不断下降，增加了离子的浓度，内养剂吸收的附加水逐渐释放出来，内养剂掺量越多释放的附加水也越多，使得碱金属离子的浓度降低，导致 UHPC 的凝结时间随内养剂掺量增加而延长。

2.1.3　膨胀剂与内养剂复掺　　图 3 为膨胀剂与内养剂复掺时 UHPC 流动性和凝结时间的测试结果。由图 3a 可见，膨胀剂单掺时，掺量 4%和 8%试验组的流动度分别为 190 mm 和 170 mm，0.2%的内养剂(附加水胶比为 0.05)与 4%和 8%的膨胀剂复掺后的流动度分别达到 220 mm 和 210 mm，表明加入内养剂，能够提高掺膨胀剂 UHPC 的流动度。

一方面，膨胀剂能加速 UHPC 的水化速度，使颗粒之间的游离水量减少；另一方面，离子浓度的提高使得内养剂释放吸收的附加水，补偿因膨胀剂消耗的水，增加起润滑作用的自由水。而后者起主导作用，因此能提高 UHPC 的流动性。

由图3b可见，0.2%的内养剂(附加水胶比为0.05)与 4%和 8%的膨胀剂复掺后，凝结时间分别为 44 h/50 h 和 38 h/43 h，表明加入内养剂，会延长掺膨胀剂 UHPC 的凝结时间。



(a) Effect on slump flow (b) Effect on setting time

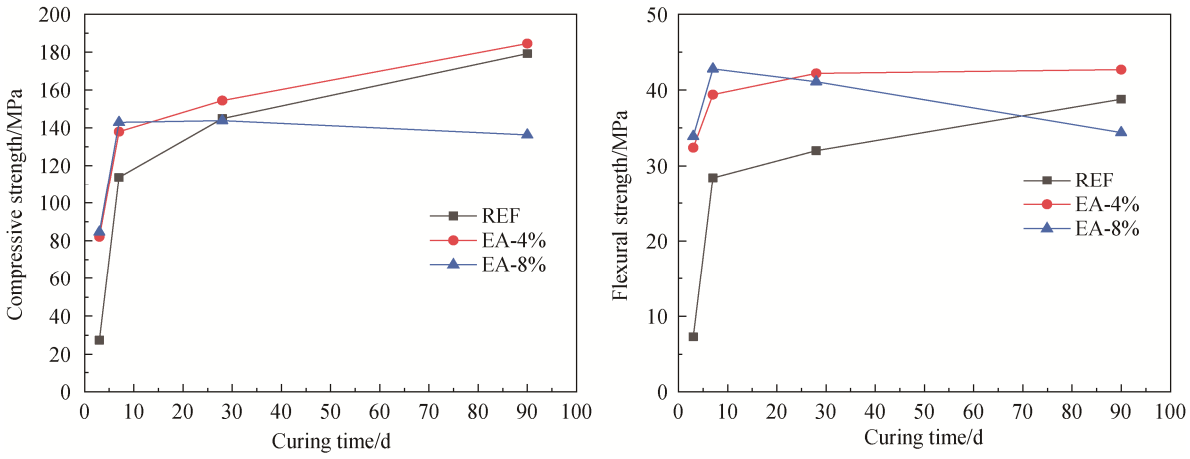
图 3 膨胀剂与内养剂复掺对 UHPC 流动性和凝结时间的影响

Fig. 3 Effect of EA and SAP on slump flow and setting time of UHPC

一方面，内养剂释放的自由水将稀释孔溶液中碱金属离子的浓度，导致水泥和膨胀剂的水化速度的延缓；另一方面，内养护释放的附加水增加了颗粒之间的水膜厚度，削弱了水泥和膨胀剂水化产物的挤密作用。因此，内养剂的加入能够延长掺膨胀剂 UHPC 的凝结时间。

2.2 膨胀剂与内养剂对 UHPC 强度的影响

2.2.1 膨胀剂单掺 图4为掺膨胀剂UHPC抗压强度和抗折强度的试验结果。从图 4 可见，掺 4%膨胀剂试验组所有龄期的抗压强度和抗折强度均高于不掺膨胀剂的试验组，90 d 的抗压强度和抗折强度分别提高了 3%和 10%，表明适量的膨胀剂可以提高 UHPC 的强度；掺 8%膨胀剂试验组早龄期的强度高于不掺膨胀剂的试验组，当龄期超过 7 d，其强度呈下降趋势，90 d 的抗压强度和抗折强度分别降低了 24%和 12%，表明过量的膨胀剂会导致后期强度下降。



(a) Effect on compressive strength (b) Effect on flexural strength

图 4 膨胀剂对 UHPC 强度的影响

Fig. 4 Effect of EA on strength of UHPC

图 5 为膨胀剂掺量为 8%时，养护龄期为 7 d 和 90 d 的试块，养护龄期为 7 d 的试块表面未看到裂缝，龄期为 90 d 的试块表面存在明显的裂缝。

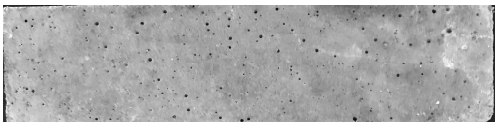
膨胀剂提高 UHPC 早期强度的原因有 2 个方面：首先，膨胀剂反应释放的水化热会加速水泥的水化，提高水泥的水化程度，生成的 C-S-H 凝胶能提高 UHPC 的密实度；其次，膨胀剂中氧化钙反应生成的氢氧化钙晶体增大，进一步提高了对 UHPC 微结构的挤密作用，增加了 UHPC 的匀质性。因此，在二者的叠加作用下，膨胀剂的加入能提高 UHPC 的早期强度。

膨胀剂对 UHPC 后期强度的影响与膨胀剂掺量有关：若膨胀剂掺量适中，随着龄期的增长，膨胀剂的反应产物氢氧化钙能与 UHPC 的活性掺合料进

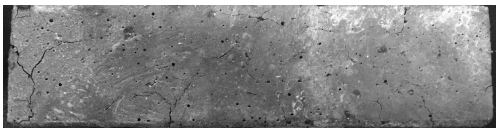
一步反应生成 C-S-H 凝胶，从而提高强度；若膨胀剂掺量过大，在早期就没有足够的水与膨胀剂反应，使硬化 UHPC 中残留较多未反应的氧化钙，随着龄期的增长，若未反应的氧化钙与水反应，产生体积膨胀，导致 UHPC 在强度较高时，形成微裂缝，使得强度下降。

在低水胶比的 UHPC 中单独使用氧化钙类膨胀剂时，为了防止出现体积安定性不良导致的强度下降，氧化钙类膨胀剂的掺量不宜超过 4%。

2.2.2　内养剂单掺　　图 6 为掺内养剂 UHPC 抗压强度和抗折强度的试验结果。从图 6 可以看出，掺 0.2%和 0.4%内养剂试验组所有龄期的抗压强度和抗折强度均低于不掺内养剂试验组，且抗压和抗折强度随内养剂掺量的增加而降低，90 d 龄期的抗压强度和抗折强度分别下降 11%~31%和 8%~23%，表明内养剂会降低 UHPC 的强度。



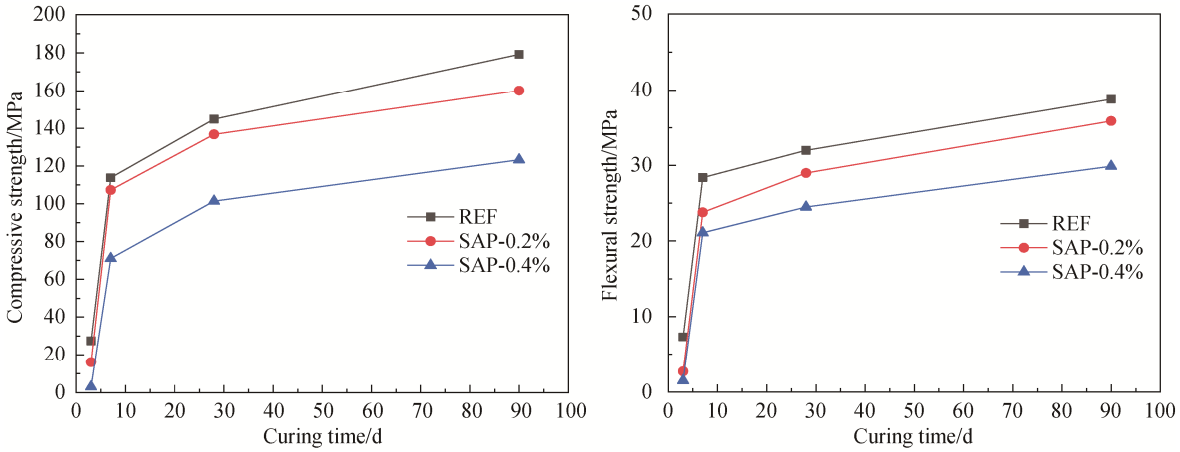
(a) With 8% EA at 7 d



(b) With 8% EA 90 d

图 5　掺 8%膨胀剂的 UHPC 在不同养护龄期的试块

Fig. 5　Specimen of UHPC with 8% EA at different ages



(a) Effect on compressive strength　　(b) Effect on flexural strength

图 6　内养剂对 UHPC 强度的影响

Fig. 6　Effect of SAP on strength of UHPC

内养剂对 UHPC 强度的影响有正反两方面的作用。一方面，内养剂会在 UHPC 中引入直径较大的孔，孔径由内养剂的粒径决定，孔的数量由内养剂的掺量决定，随着这些孔的孔径和数量的增加，混凝土的强度将会相应降低，这种现象会随着内养剂掺量和粒径的增加而加剧；另一方面，附加水的加入，虽然增加了总水胶比，但不会提高有效水胶比，内养剂附加水的释放能促进水泥水化，起到内养护作用，在一定程度上可以弥补内养剂对强度的不利影响。

当内养剂掺量为 0.2%时，对抗压强度的影响较小，说明适量内养剂的内养护作用能明显弥补引入孔洞对强度的不利影响；当内养剂掺量为 0.4%时，对抗压强度的影响较大，内养护作用无法有效弥补孔洞对强度的不利影响。

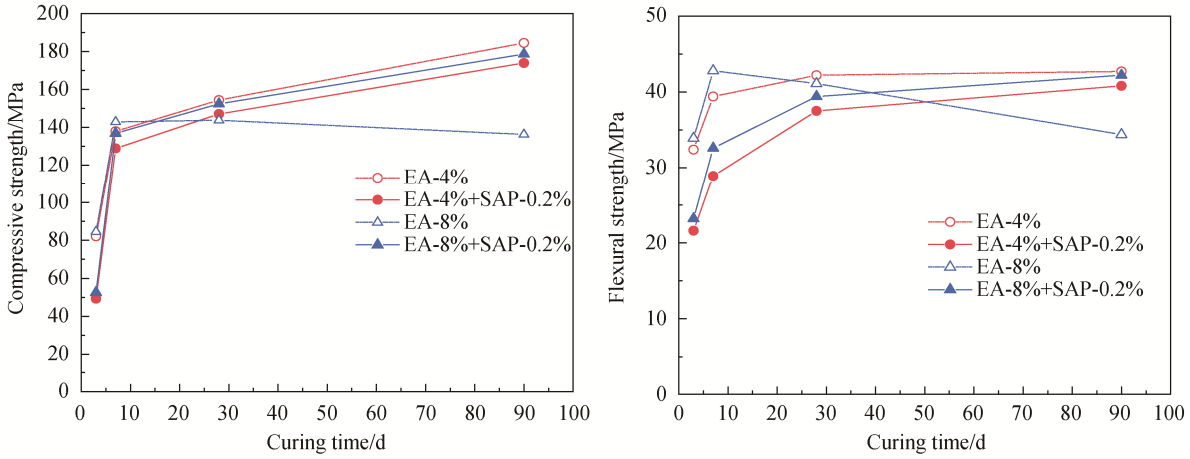
因此，在 UHPC 中单独使用内养剂时，为了避免出现强度的大幅下降，内养剂的掺量不宜超过 0.2%。

2.2.3　膨胀剂与内养剂复掺　　图 7 为膨胀剂与内养剂复掺时 UHPC 抗压强度和抗折强度的试验结果。从图 7 可见，与膨胀剂单掺时 90 d 的抗压强度和抗折强度相比，0.2%掺量的内养剂与 4%掺量的膨胀剂复掺会使 90 d 的抗压强度和抗折强度分别下降 5%和 4%，0.2%掺量的内养剂与 8%掺量的膨胀剂复掺会使 90 d 的抗压强度和抗折强度分别提高 31%和 23%。表明内养剂的加入只是小幅降低掺 4%膨胀剂 UHPC 的强度，8%掺量的膨胀剂与内养剂复掺后并未出现强度下降的趋势，反而能大幅提高掺 8%膨胀剂 UHPC 的强度。

膨胀剂与内养剂复掺对 UHPC 强度的影响有 2 个方面：首先，在内养剂附加水的作用下，膨胀剂和水泥的水化程度得到了提高，其水化产物可以部

分填充内养剂留下的孔洞，减小孔径和降低孔隙率，弥补内养剂对强度的负面影响；其次，内养剂释放的附加水可以提高膨胀剂的反应程度，大幅减少甚至消除未反应的膨胀剂，改善因二次膨胀引起的安定性不良的问题，避免强度出现大幅下降。

以上研究表明，适量膨胀剂的加入能够弥补内养剂对 UHPC 强度的负面影响，适量内养剂的加入能够改善膨胀剂掺量过大时对强度的负面影响。



(a) Effect on compressive strength (b) Effect on flexural strength

图 7 膨胀剂与内养剂复掺对 UHPC 的强度的影响

Fig. 7 Effect of EA and SAP on strength of UHPC

2.3 膨胀剂与内养剂对 UHPC 自收缩的影响

2.3.1 膨胀剂单掺 图 8 为掺膨胀剂 UHPC 的自收缩试验结果。由图 8 可见，对比组早期自收缩发展速率较快，第 3 d 的收缩值为 105×10^{-6}，180 d 时自收缩达到 715×10^{-6} 且基本稳定；掺膨胀剂后，前 3 d 均表现为膨胀，膨胀剂掺量为 4%和 8%的膨胀值分别为 108×10^{-6} 和 484×10^{-6}。膨胀剂掺量为 4%时，到 7 d 龄期膨胀与收缩互相补偿；而膨胀剂掺量为 8%时，在 35 d 开始第 2 次膨胀，且随后一直表现为膨胀；与对比组的 180 d 自收缩结果相比，掺 4%的膨胀剂后，180 d 的自收缩降低了 34.4%，掺 8%的膨胀剂量后，到 180 d 一直表现为膨胀，总膨胀量达到对比组 180 d 自收缩值的 82.4%。结果表明，UHPC 早龄期膨胀量随膨胀剂掺量的增加而增加，180 d 的自收缩随膨胀剂掺量的增加而降低。

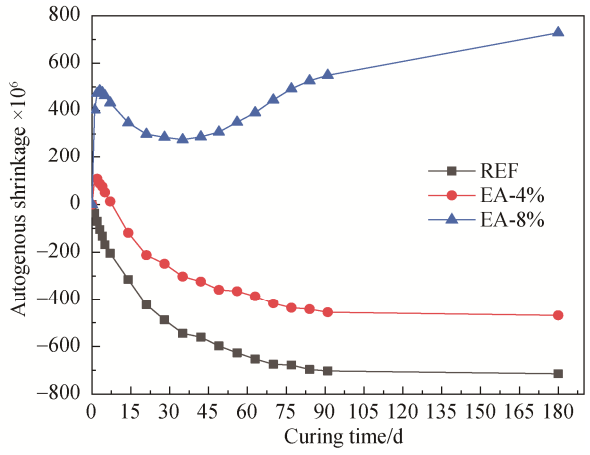


图 8 膨胀剂对 UHPC 自收缩的影响

Fig. 8 Effect of EA on autogenous shrinkage of UHPC

膨胀剂对 UHPC 自收缩的影响有 2 个方面：一方面是早期膨胀量。由于 UHPC 自收缩较大，且在早期迅速发展，需要较大的膨胀量才能有效补偿 UHPC 的自收缩，而氧化钙类膨胀剂的膨胀量和膨胀能均较大，氧化钙遇水反应生成氢氧化钙后的体积可以增加 90%，因此，氧化钙膨胀剂掺量越多早期膨胀量越大。

另一方面是体积安定性。当膨胀剂掺量过小时，虽然大部分或全部的膨胀剂能在早龄期参与反应产生体积膨胀，但其产生的膨胀量不足以完全补偿 UHPC 的自收缩；当膨胀剂掺量过大时，虽然膨胀剂在早龄期反应产生的膨胀量能够完全补偿 UHPC 的自收缩，达到膨胀的目的，但没有足够的水使膨胀剂完全反应。随着龄期的增长，UHPC 基体内毛细孔水与凝胶水，仍会继续与残留的氧化钙反应，产生二次膨胀，在内部引起微裂缝，使水分迁移加速，使得随后的膨胀快速增加，导致体积安定性不良。为了避免出现体积安定性不良，氧化钙类膨胀剂的掺量不宜超过 4%。

2.3.2 内养剂单掺 图 9 为掺内养剂 UHPC 自收缩试验结果。由图 9 可见，掺入内养剂后，在前 3 d 均表现为膨胀，内养剂掺量为 0.2%和 0.4%试验组的膨胀值分别为 31×10^{-6} 和 38×10^{-6}；龄期超过 3 d

后，总体变形表现为开始收缩，内养剂掺量为 0.2%和 0.4%的试验组分别在 6 d 和 13 d 时膨胀收缩互相抵消；与对比组的 180 d 的自收缩结果相比，内养剂掺量为 0.2%和 0.4%时，180 d 的自收缩分别降低了 10.3%和 25.6%。结果表明，UHPC 早龄期膨胀量随内养剂掺量的增加而增加，180 d 的自收缩随内养剂掺量的增加而降低。

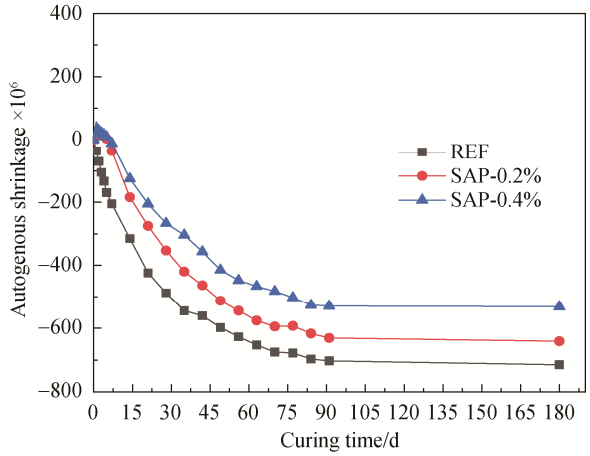


图 9　内养剂对 UHPC 自收缩的影响

Fig. 9　Effect of SAP on autogenous shrinkage of UHPC

内养剂在早龄期产生膨胀的原因有 2 个方面：一方面，水化产物 C-S-H 凝胶吸收内养剂释放的附加水后，产生体积膨胀；另一方面，内养剂释放的附加水，促进了水泥的水化，加速了钙矾石的形成，导致体积膨胀。从以上分析可知，附加水是决定早期膨胀产生的重要因素，附加水与内养剂掺量成正比，因此，掺内养剂后，早龄期膨胀量随着内养剂掺量的增加而增加。

内养剂降低 UHPC 自收缩的原因分析如下：当水泥基材料中的毛细孔由于水化发生自干燥时，内养剂吸收的水分会自发地向水泥石中的毛细孔迁移，从而使水泥石毛细孔内部处于高湿状态，降低了毛细孔的收缩力，达到降低自收缩目的。

但是，内养剂对自收缩的减少幅度不如膨胀剂，这可能是由于早龄期 C-S-H 凝胶吸水产生的体积膨胀并不稳定，随着水化的进行，混凝土内部相对湿度逐渐降低，C-S-H 凝胶的吸水逐渐释放，使得早龄期补偿自收缩的体积膨胀逐渐消失，而膨胀剂产生膨胀的水化产物氢氧化钙较稳定，其体积膨胀量不会因混凝土内部相对湿度的降低而消失。

2.3.3　膨胀剂与内养剂复掺　　图 10 为膨胀剂与内养剂复掺时 UHPC 自收缩试验结果。由图 10 可见，0.2%内养剂与 4%膨胀剂复掺以及 0.2%内养剂与 8%膨胀剂复掺时，前 3 d 均表现为膨胀，与 4%和 8%膨胀剂单掺相比，早期膨胀量分别提高了 32%和 25%，表明内养剂能够提高膨胀剂在早龄期的膨胀量。当龄期超过 3 d 后，总体变形表现为开始收缩，4%膨胀剂与 0.2%内养剂复掺时，在 14 d 时膨胀收缩互相抵消；而 8%膨胀剂和 0.2%内养剂复掺时，由于早龄期膨胀值较大，早期膨胀量能够补偿自收缩，总体变形表现为膨胀，且未出现体积安定性不良的问题；与对比组结果相比，4%膨胀剂和 0.2%内养剂复掺的 180 d 自收缩降低了 47.8%，8%膨胀剂和 0.2%内养剂复掺的 180 d 均表现为膨胀，总膨胀量为对比组 180 d 自收缩的 117%。结果表明，内养剂与膨胀剂复掺后能进一步的减小自收缩甚至能够完全补偿自收缩。

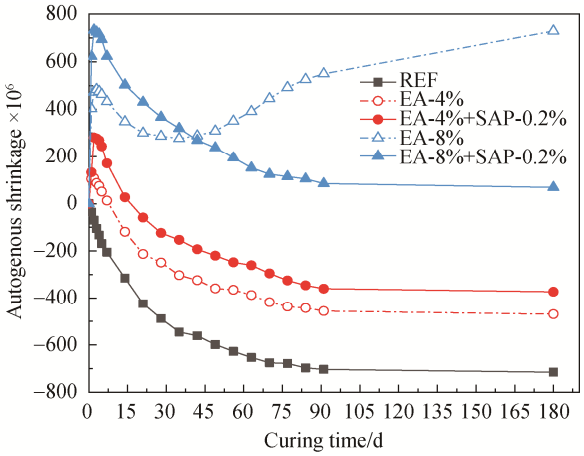


图 10　膨胀剂与内养剂复掺对 UHPC 自收缩的影响

Fig. 10　Effect of EA and SAP on autogenous shrinkage of UHPC

内养剂与膨胀剂复掺对 UHPC 自收缩的影响有 2 个方面：首先，内养剂能提高掺膨胀剂 UHPC 的早期膨胀量。早期膨胀量主要与膨胀剂掺量和 UHPC 的内部水环境有关，膨胀剂反应消耗的水，会导致离子浓度的提高，使内养剂能在早期释放附加水，增加 UHPC 的自由水。在高湿度的环境下，加速了氢氧化钙晶体的生长，使膨胀剂的作用得以充分发挥，随着膨胀剂掺量的增加，其产生的膨胀可以有效降低或完全补偿 UHPC 的自收缩。

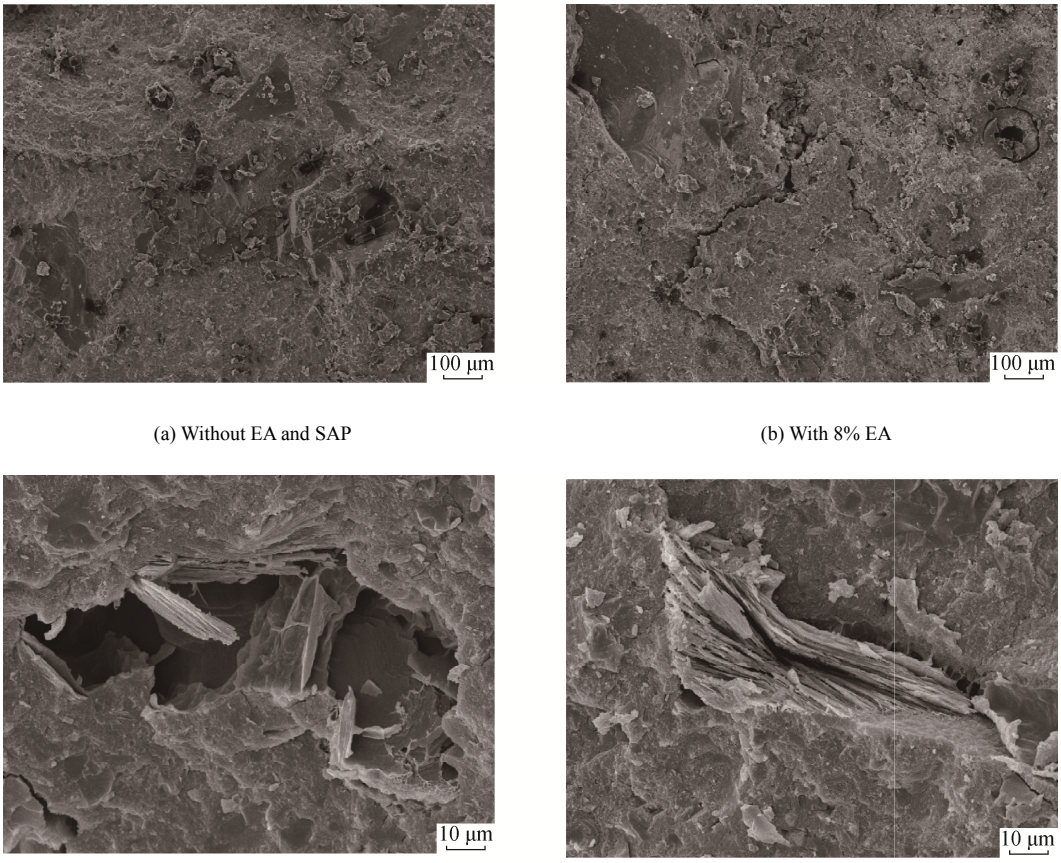
其次，内养剂能改善掺膨胀剂 UHPC 体积安定性不良的问题。当膨胀剂掺量较大时，UHPC 内部的水分不足以使膨胀剂反应完全，离子浓度的提高，使内养剂持续释放附加水，在水充足的情况下，膨胀剂可在早龄期反应完全，大幅减少了未反应的膨胀剂，避免了出现体积安定性不良的问题。

2.4　微观结构

图 11a~图 11d 分别为对比组(REF)、掺 8%膨胀

剂(EA-8%)、掺 0.2%内养剂 (SAP-0.2%)、8%膨胀剂与 0.2%内养剂(EA-8%+SAP-0.2%)复掺试验组 90d 龄期 UHPC 的 SEM 照片。

从图 11a 可见，对比组 UHPC 的水化产物较多，水化程度较高，微观结构十分致密，未见明显裂缝。



(a) Without EA and SAP

(b) With 8% EA

(c) With 0.2% SAP

(d) With 8% EA and 0.2% SAP

图 11 UHPC 的 SEM 照片

Fig. 11 SEM images of UHPC

从图 11b 可见，单掺 8%膨胀剂 UHPC 的微观结构缺陷较多，存在大量的微裂缝和少量宽度较大的裂缝。这可能是因为膨胀剂掺量过多，没有足够的水使膨胀剂完全反应，未反应的膨胀剂在后期二次反应产生较大的体积膨胀，导致 UHPC 内产生大量的微裂缝。

从图 11c 可见，掺 0.2%内养剂 UHPC 的微观结构也存在一些缺陷，包括孔径约 200 μm 的球形孔洞以及少量的微裂缝，在球形孔洞周围和内部，有少量片状氢氧化钙和针状钙矾石晶体。这可能是因为内养剂吸水后膨胀，在内养剂周边或内部生长的水化产物较少，无法填满内养剂释水后留下的孔洞，因此，内养剂附加水释放完成后形成直径较大的球形孔，微裂缝形成的原因可能是因为附加水提高了总水胶比，对骨料与浆体界面过渡区的微观结构有不利影响，易产生微裂缝。

从图 11d 可见，8%膨胀剂和 0.2%内养剂复掺时 UHPC 的微观结构较密实，未见明显的裂缝，虽然能看到因内养剂形成的球形孔洞，但孔洞几乎被片状氢氧化钙晶体填充密实，孔洞周围没有微裂缝。这可能是因为内养剂释放的附加水能提高膨胀剂的反应程度和促进水泥的水化，大量的反应产物填充在球形孔洞周边和内部，降低了 UHPC 的孔隙率，提高了 UHPC 的匀质性。

3 结论

1) UHPC 中单掺膨胀剂后，浆体流动性下降，凝结时间缩短。但无法在有效减少或完全补偿 UHPC 自收缩的前提下，维持或提高 UHPC 的强度。掺 4%膨胀剂 UHPC 的 90 d 抗压强度和抗折强度分别提高了 3%和 10%，180 d 的自收缩降低了 34.4%。

2) UHPC 中单掺内养剂后，附加水胶比对 UHPC 的流动性影响较大，UHPC 的凝结时间随掺量的增加而延长。相较于对自收缩的抑制作用，内养剂掺量对强度的负面影响更大。掺 0.2%内养剂 UHPC 的 90 d 抗压强度和抗折强度降低了 11%和 8%，180 d 的自收缩降低了 10.3%。

3) UHPC 中复掺膨胀剂和内养剂后，内养剂的加入能提高和延长掺膨胀剂 UHPC 的流动性和凝结时间。在保证不降低 UHPC 强度的条件下，能有效降低或完全补偿 UHPC 的自收缩，改善了因膨胀剂掺量过大引起的体积安定性不良的问题。与 8%膨胀剂相比，8%膨胀剂与 0.2%内养剂复掺会使 UHPC 的 90 d 抗压强度和抗折强度分别提高 31%和 23%，180 d 自收缩均表现为膨胀，且未出现二次膨胀。

参考文献:

[1] RICHARD P, CHEYREZY M H. Reactive powder concretes with high ductility and 200−800 MPa compressive strength[J]. ACI Special Publ, 1994, 144: 507–518.

[2] RICHARD P. Composition of reactive powder concrete[J]. Cem Concr Res, 1995, 7(1): 1501–1511.

[3] BONNEAU O, POULIN C, DUGAT J, et al. Reactive powder concretes: from theory to practice[J]. Concr Int, 1996, 18(4): 47–49.

[4] 郑文忠, 吕雪源. 活性粉末混凝土研究进展[J]. 建筑结构学报, 2015, 36(10): 44–58.
ZHENG W Z, LV X Y. J Build Struct (in Chinese), 2015, 36(10): 44–58.

[5] DE L F, SEDRAN T. Optimization of ultra-high performance concrete by the use of a packing model[J]. Cem Concr Res, 1994, 24: 997−1009.

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

[7] TAZAWA E-I, MIYAZAWA S. Influence of cement and admixture on autogenous shrinkage of cement paste[J]. Cem Concr Res, 1995, 25(2): 281–287.

[8] 龙广成. 低水胶比水泥基材料的自收缩[J]. 混凝土与水泥制品, 2001(4): 3–5.
LONG G C. J Chin Concr Cem Prod (in Chinese), 2001(4): 3–5.

[9] 王冲, 王勇威, 蒲心诚. 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 C，WANG Y W, PU X C. J Build Mater (in Chinese), 2010(1): 79–83.

[10] NEVILLE A M. Properties of Concrete[M]. 4th ed. Longman Group Limited; 1995.

[11] TAZAWA E. Autogenous Shrinkage of Concrete[M]. New York: E and FN spon, 1988: 3.

[12] 安明喆, 朱金铨, 覃维祖. 高性能混凝土的自收缩问题[J]. 建筑材料学报, 2011(6): 159–166.
AN M Z，ZHU J Q, TANG W Z. J Build Mater (in Chinese), 2011, (6): 159–166.

[13] GHAFARI E, GHAHARI S A, COSTA H, et al. Effect of supplementary cementitious materials on autogenous shrinkage of ultra-high performance concrete[J]. Constr Build Mater, 127(2016) 43–48.

[14] LURA P, JENSEN O M, VAN BREUGE K. Autogenous shrinkage in high performance cement paste: an evaluation of basic mechanisms[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(2): 223–232.

[15] CHATTERJI S. Mechanism of expansion of concrete due to the presence of dead burnt CaO and MgO[J]. Cem Concr Res, 1995, 25: 51–56.

[16] MECHTCHERINE V. Application of Super Absorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction[M]. Springer Netherlands, 2012.

[17] GAGNER. Shrinkage-reducing admixtures//Sci Technol Concr Admix[M]. Elsevier, 2016: 457–469.

[18] 黄政宇, 刘永强, 李操旺. 掺 HCSA 膨胀剂超高性能混凝土性能的研究[J]. 材料导报, 2015, 29(4): 116–121.
HUANG Z Y, LIU Y Q, LI C W. Mater Rep (in Chinese), 2015, 29(4): 116–121.

[19] 付泽东, 吕林女, 肖静, 等. CSA 膨胀剂对超高性能混凝土性能的影响[J]. 材料科学与工程报, 2019, 37(4): 559–564, 594.
FU Z D, LV L N, XIAO J, et al. J Mater Sci Eng (in Chinese), 2019, 37(4): 559–564, 594.

[20] 黄政宇, 王嘉. 高吸水性树脂对超高性能混凝土性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2012(3): 45–50.
HUANG Z Y, WANG J. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2012(3): 45–50.

[21] 叶光, V T NGUYEN. 稻壳灰抑制超高性能混凝土的自收缩机理分析[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(2): 212–216.
YE Guang, NGUYEN V T. Mitigation of autogenous shrinkage of ultra-high performance concrete by rice husk ash[J]. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(2): 212–216.

[22] YOO D Y, BANTHIA N, YOON Y S. Effectiveness of shrinkage-reducing admixture in reducing autogenous shrinkage stress of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete[J]. Cem Concr Compos, 2015, 64: 27–36.