

基于微米划痕的水泥基材料断裂韧性测试与分析方法

姚 顺^{1,2}, 胡传林¹, 何永佳^{1,2}, 王发洲^{1,2}

(1. 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉理工大学, 武汉 430070;

2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘 要: 水泥基材料脆性突出、易开裂是其工程应用亟须解决的关键难题。对水泥基材料各物相的微观脆性进行解析, 并建立与其水泥基材料整体脆性之间的联系, 是对水泥基材料进行增韧设计的基础和关键。采用微米划痕实验, 获得断裂韧性-位移曲线, 并联合高分辨扫描电子显微镜分析划痕区域所对应的物相, 实现了水泥浆体及其微观物相断裂韧性的定量表征, 从而建立了水泥浆体整体脆性与水化硅酸钙凝胶脆性之间的联系。

关键词: 微米划痕; 水化硅酸钙; 断裂韧性; 水泥基材料

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0452-05

网络出版时间: 2022-01-20



Measurement on Fracture Toughness of Cement-Based Materials Based on Micro-Scratch Test

YAO Shun^{1,2}, HU Chuanlin¹, HE Yongjia^{1,2}, WANG Fazhou^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Cement-based materials are brittle and easy to crack, which are concerned as the key problems to be solved in engineering application. The microscale brittleness of the material phases of cement-based materials needs to be investigated, and a relationship between the micro-scale brittleness and the overall brittleness needs to be established for the toughening design of cement-based materials. In this work, the fracture toughness-displacement curves were obtained via micro-scratch test, and the phases corresponding to the scratch area were analyzed by high resolution scanning electron microscopy, thus characterizing quantitatively the fracture toughness of cement paste and its material phases, and establishing the relationship between the overall brittleness of cement paste and the brittleness of calcium silicate hydrate gel.

Keywords: micro-scratch; calcium silicate hydrate; fracture toughness; cement based material

混凝土是人类历史上应用最为广泛的建筑材料, 同时也是我国基础材料产业的重点发展领域。然而由于混凝土普遍存在的脆性破坏问题, 很大程度上限制混凝土在重大工程中的应用。混凝土脆性突出, 其破坏具有明显的多尺度特征, 混凝土的宏观脆性开裂来自于细观裂纹的累积、扩展, 而细观

裂纹起始于微观结构的开裂, 并可基于还原论方法一直追溯到水泥水化产物水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的断裂^[1]。因此对于水泥基材料微观各物相的脆性进行解析并建立其与水泥基材料整体脆性之间的联系, 是对水泥基材料进行增韧设计的基础和关键。然而由于水泥基材料多相、多尺度的复杂性特征,

收稿日期: 2021-05-02。 修订日期: 2021-10-02。

基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项(2018YFE0106300); 国家自然科学基金杰出青年基金项目(51925205); 武汉市科技计划项目(2020020601012279); 高性能土木工程材料国家重点实验室开放基金(2018CEM004)。

第一作者: 姚 顺(1993—), 男, 博士研究生。

通信作者: 胡传林(1985—), 男, 研究员。

Received date: 2021-05-02. Revised date: 2021-10-02.

First author: YAO Shun (1993—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 1339290672@qq.com

Corresponding author: HU Chuanlin (1985—), male, Researcher.

E-mail: chuanlin@whut.edu.cn

水泥基材料微观各物相断裂韧性的测量一直是水泥基材料微观力学性能研究中的难题。

以纳米压痕为代表的微观力学测试方法为研究水泥基材料微观力学性能(包括弹性模量 E 、硬度 H 、徐变模量 C 等)提供了直接有效的手段^[2-6]。纳米压痕的工作原理是将一个非常锋利的压头压入材料表面,通过压头与材料的力学作用探究材料的微观力学性能。以往研究者建立了基于压入试验和裂纹口张开位移计算材料断裂韧度的方法^[7-8],该研究方法已经成功应用于玻璃等材料断裂韧性的测量^[9-11],利用压头在玻璃材料的表面施加一定大小的力,使玻璃的表面产生裂缝,然后通过测量压痕以及裂缝的对角线长度进而计算出玻璃材料的断裂韧性。基于此测试方法,利用纳米压痕测量水泥基材料微观各相的断裂韧性似乎成为一种可能,然而实验研究表明这种方法难以应用于水泥基材料微观各相断裂韧性的测试。其主要原因有:水泥基材料在微观上是一种典型的多相材料,要想测得各相的断裂韧性,进行纳米压痕实验时压入深度不能太深,但要想获得充分发展的裂缝,必须保证足够的深度,这一矛盾无法协调;实际上除了部分脆性极大的材料外,对水泥基材料而言,即使施加很大的力也并不容易在样品表面产生放射性裂纹,而是以横向开裂、压头正下方的锥形裂纹、中间裂纹等形式存在^[12]。因此基于压入试验和裂纹口张开位移理论并不能有效测量水泥基材料的断裂韧性。

随后有研究者提出一种新的基于纳米压痕实验及其能量分解理论的水泥基材料断裂韧性计算方法^[13-14]。它将压痕过程中整个能量划分为弹性功、塑性功、断裂功以及其它可以忽略的能量,然后通过各自之间的复杂转化关系将断裂功从中提取出来。或将材料的开裂过程划分为弹塑性变形、微观稳态开裂和失稳开裂 3 个阶段,将其中的微观稳态开裂阶段提取出来,通过计算开裂过程中的能量释放速率,在此基础上获得材料的断裂韧性^[1]。最后,通过点阵和反卷积分析,获得水泥净浆微观各相的断裂韧性值。相对于这种基于能量分解理论利用纳米压痕测量水泥基材料的断裂韧性的计算方法,我们提出了更为方便并且有效的基于微米划痕实验的水泥基材料断裂韧性测试方法。与之对比,利用微米划痕测量水泥基材料的断裂韧性有以下优点:1) 纳米压痕测量时为保证采集数据具有一定的代表性通常需要在水泥基材料表面进行大量的压痕测试,测量周期比较长,并且由于每个压痕点之间

总存在一定的间距,因此无法获得连续性数据,而微米划痕仅需要通过一条或几条划痕测试就可以获得大量连续性的数据,数据的有效性更强,并且在很大程度上减少了测量时间;2) 基于能量分解的纳米压痕测量断裂韧性这一方法在分析处理数据时,其涉及到的分析和计算过程十分繁杂,而微米划痕测量断裂韧性相对而言非常简单;3) 纳米压痕测量水泥浆体微观各相的断裂韧性需要对大量的数据进行通过统计分布和反卷积分析,最终才能实现对水泥浆体微观各相断裂韧性的区分,而微米划痕仅需要观察断裂韧性曲线的形状来区分水泥浆体微观各相的断裂韧性值;4) 仅通过纳米压痕测试无法有效建立微观各相与整个水泥浆体断裂韧性之间的联系,而微米划痕测试通过设置一定加载方式可以实现不同尺度上断裂韧性的测量,从而可以有效建立微观各相与水泥浆体整体断裂韧性之间的联系。

1 微米划痕工作原理与计算方法

微米划痕的工作原理如图 1 所示。微米划痕测试通常采用 spherical conical 压头,当压头在材料表面做划痕测试时,材料受到竖直方向作用力 F_V 以及水平方向作用力 F_T 的作用,根据线弹性断裂力学理论,材料断裂韧性 K_c 可由材料发生破坏断裂时的能量释放速率计算得到^[15-17]:

$$K_c = \frac{F_T}{\sqrt{2pA}} \quad (1)$$

$$f = 2p(d)A(d) \quad (2)$$

$$f(d) = 4 \frac{\sin \theta}{\cos^2 \theta} d^3 \quad (3)$$

式中: F_T 为水平方向作用力; A 为接触面的投影面积; d 为压入深度; p 为接触面的周长; f 为压头的形状函数; θ 为划痕压头的半顶角。对于特定的划痕压头, f 仅与 d 有关,因此断裂韧性 K_c 值只与 F_T 和 d 有关。

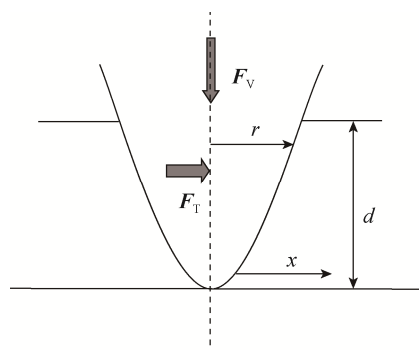


图 1 微米划痕实验示意图

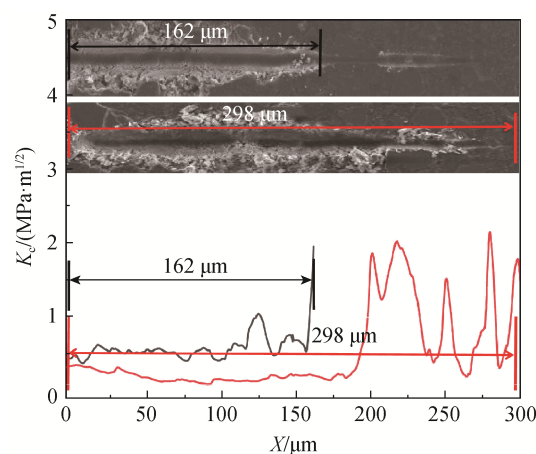
Fig. 1 Schematic diagram of a micro-scratch test

2 水泥基材料断裂韧性测量方法

水泥样品在进行划痕测试之前均经过打磨抛光处理,分为粗磨和精抛两个过程。粗磨阶段依次用 240、400、600、800、1 200、2 400、4 000 目的砂纸分别打磨 5~10 min,精抛阶段依次用 3、1、0.25、0.05 μm 金刚石悬浮液分别抛光 30 min。划痕实验采用配有 spherical conical 金刚石压头的 Bruker TI980 型微米划痕设备,压头半顶角 $\theta = 60^\circ$ 。测试开始时,压头接触到样品的表面先进行稳定,测试过程分为预扫描,划痕扫描,后扫描 3 个阶段。其中预扫描和后扫描过程中,压头以 0.8 mN 的接触力接触样品,在样品施加划痕的路径进行扫描,扫描速率为 10 $\mu\text{m/s}$,以获取划痕前后的样品表面高度变化。划痕扫描以法向力 F_V 和水平位移 X 为控制变量,而水平力 F_T 和法向位移 d 即划痕深度是因变量,划痕实验过程中水平力 F_T 和法向位移 d 变化均可以由划痕设备自动检测。划痕扫描加载方式设置为:法向作用力 F_V 以恒定的 10 mN/s 的速率线性增加到 100 mN,然后保持 10 s,划痕水平方向位移速率均为 15 $\mu\text{m/s}$ 。

基于划痕试验的断裂韧性测量方法最先由 Ulm 等^[18]提出,并利用微米划痕实验测量早期水泥浆体的断裂韧性^[19]。通过微米划痕测试得到 $F_T/(2pA)^{1/2}$ 与 d/R 曲线,在 d 值足够大时 $F_T/(2pA)^{1/2}$ 逐渐趋近于某一个特定的常数,此时 $F_T/(2pA)^{1/2}$ 的值代表水泥浆体整体断裂韧性。研究发现 $F_T/(2pA)^{1/2}$ 的值能否代表水泥浆体整体断裂韧性与压入深度 d 值有关,只有当 d 值增加到足够大时, $F_T/(2pA)^{1/2}$ 才能代表水泥浆体整体断裂韧性,此项研究确立了早期水泥浆体整体断裂韧性判定的前提条件^[18–19]。在本研究中,结合扫描电子显微镜 (SEM) 观察分析进一步发现, $F_T/(2pA)^{1/2}$ 曲线上代表材料的断裂韧性的有效区间长度正好对应了 SEM 图像中材料发生断裂破坏时的划痕区间长度。图 2 为两种不同水泥浆体的表面划痕测试电镜图及其对应的断裂韧性-位移曲线。在划痕下样品表面断裂特征是指在划痕测试时,划痕两侧可以明显观察到发生断裂破坏的水泥浆体碎屑,而未发生断裂破坏时其划痕测试区域表面只留下很浅的划痕印记。图 2 中两条划痕断裂韧性曲线分别在 $X=162\ \mu\text{m}$, 298 μm 处开始在一定范围内波动,后逐渐趋于稳定。此曲线所在区间长度与 SEM 图像中所测量的划痕断裂破坏区间的长度完全一致。由

此发现 $F_T/(2pA)^{1/2}$ 的值能否代表断裂韧性取决于材料此时是否发生断裂破坏,即在划痕测试中,材料从发生断裂破坏的位置之后的 $F_T/(2pA)^{1/2}$ 值均可代表材料的断裂韧性 K_{IC} 值。



X is displacement.

图 2 水泥浆体微观断裂韧性测量示意

Fig. 2 Schematic diagram of fracture toughness K_{IC} measurement of cement pastes at the micro-scale

3 水泥基材料各物相断裂韧性分析

图 3 为水泥浆体划痕测试的 SEM 背散射图像。图 3a 为划痕轨迹加载阶段形貌,加载阶段划痕的力非常小,因此划痕的深度较浅,随着作用力的增加划痕深度也在逐渐增加。在此加载阶段,划痕探头主要检测的是水泥浆体中不同物相的断裂韧性。图 3b 为划痕轨迹的恒载阶段,划痕恒载阶段,划痕力逐渐达到最大值并且保持恒定,相对于加载阶段,明显观察到水泥浆体沿着划痕路径发生较大规模的断裂破坏,此时划痕深度已经达到水泥浆体的均质化尺度。因此在此最后的恒载阶段,划痕探头检测的是水泥浆体整体断裂韧性。

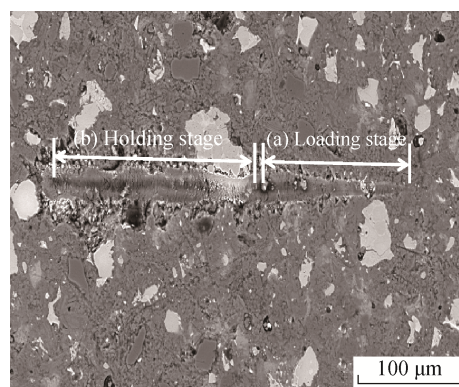


图 3 水泥浆体表面的划痕轨迹

Fig. 3 Surface scratch track of cement paste

如图 4 所示, 划痕试验在水泥浆体的表面从右到左的方向进行, 在初始阶段($X=150\sim 200\ \mu\text{m}$), 由于水泥基材料在微观尺度上体现出的复杂多相特征, 因此通过划痕试验检测到的断裂韧性值随划痕位移的变化而变化, 此时断裂韧性值在一定区间范围内上下波动。结合扫描电子显微镜观察分析, 发现与波峰相对应的断裂韧性值归属于未水化的熟料(UC), 而与波谷相对应的断裂韧性值归属于水化产物(HP)。在划痕实验最后阶段, 通过划痕检测到的断裂韧性值几乎不再随划痕水平位移的变化而变化, 并且趋向于一个恒定值。此时, 划痕深度值已达到均质化水泥浆体尺度, 它代表了水泥浆体整体均质化断裂韧性。

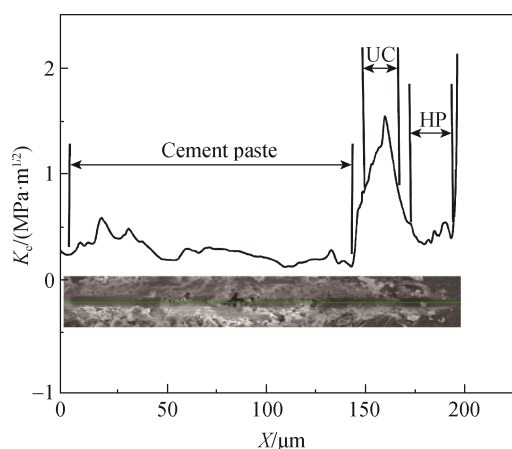


图 4 水泥浆体断裂韧性多尺度测量示意

Fig. 4 Schematic diagram of multi-scale measurement of fracture toughness of cement paste

4 微观各相与水泥浆体断裂韧性之间联系

通过对 28 d 龄期的水泥净浆微米划痕试验, 在其断裂韧性-位移曲线上选择不同物相的所在断裂韧性区间进行统计分析如图 5 所示, 研究发现水泥熟料相(UC)的断裂韧性值最高, 其范围主要分布区间为 $1.00\sim 2.20\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 相比而言, 水化产物的断裂韧性分布区间($0.40\sim 0.70\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)与水泥浆体的断裂韧性分布区间($0.60\sim 0.80\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)非常接近, 而由于水化产物包含物相较为复杂, 通常有 高密 C-S-H 凝胶、低密 C-S-H 凝胶、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、AFt 等物相, 所以水化产物相对于水泥浆体而言, 其断裂韧性分布区间稍微较宽。若以断裂韧性的统计平均值作为该物相断裂韧性估算值, 得出水泥浆体、水化产物、未水化水泥熟料相的断裂韧性值依次为

$0.70\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、 $0.60\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、 $1.40\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 相对于未水化水泥熟料相而言, 水化产物的断裂韧性与水泥浆体的断裂韧性更为接近。从表 1 统计的结果来看, 无论是断裂韧性的分布区间范围还是其最终的估算值, 水化产物与水泥浆体在一定程度上都体现了重大的关联性, 因此可以判定水泥浆体整体脆性主要是由水化产物决定。由于 C-S-H 凝胶又是水泥浆体最主要的水化产物, 通过划痕实验充分证明了 C-S-H 凝胶的脆性是水泥浆体脆性的最主要来源。微米划痕测试通过载荷从小到大线性增加这一过程, 实现了微观尺度测量到宏观尺度测量的过渡, 因此有效建立了水化硅酸钙微观断裂韧性与水泥浆体整体断裂韧性之间的联系。

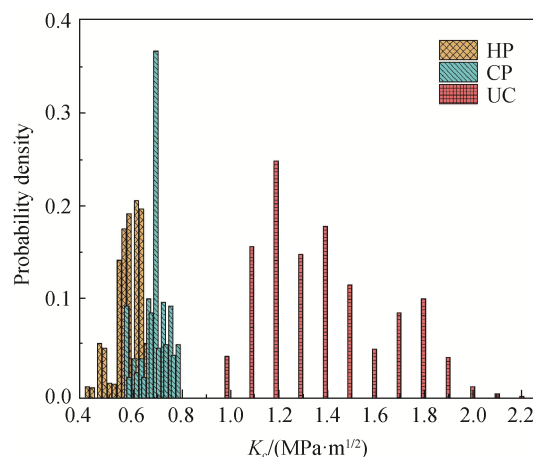


图 5 水泥浆体不同物相断裂韧性

Fig. 5 Fracture toughness histogram of different phases in cement paste

表 1 水泥浆体不同物相断裂韧性统计

Table 1 Statistical analysis of fracture toughness K_c of different phases in cement paste

Phase	Area	Average
Paste	0.60–0.80	0.70 ± 0.11
Hydrated product	0.40–0.70	0.60 ± 0.06
Unhydrated clinker	1.00–2.20	1.40 ± 0.26

5 结论

1) 建立了基于微米划痕试验测量水泥基材料断裂韧性测试与分析方法。该方法相对于纳米压痕测量方法具有测量时间短, 分析计算简单, 数据更为可靠等优点。此外通过微米划痕实验更可以实现不同尺度上断裂韧性的测量, 从而有效建立了微观各物相的断裂韧性与水泥浆体整体断裂韧性之间的联系。

2) 利用微米划痕试验结合 SEM 分析定量表

征了水泥浆体不同物相的断裂韧性, 其中水泥浆体的断裂韧性为 $0.70 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 水化产物断裂韧性为 $0.60 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 未水化水泥熟料断裂韧性为 $1.40 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。因此充分揭示了水化产物(主要为 C-S-H 凝胶)是水泥浆体脆性最主要来源。

3) 若要对不同物相断裂韧性更精细的表征与鉴定, 进行划痕时取其较小的水平载荷加载速率最为适宜, 同时结合 SEM-EDX 分析, 沿着划痕路径微区进行线扫, 根据其元素分布从而进行更加精准的物相区分。

参考文献:

- [1] 江俊达, 沈吉云, 侯东伟. 基于纳米压痕的水化硅酸钙断裂韧度测试与计算方法[J]. 硅酸盐学报, 2010, 46(8): 1067–1073.
JIANG Junda, SHEN Jiyun, HOU Dongwei. J Chin Ceram Soc, 2010, 46(8): 1067–1073.
- [2] 胡传林, 李宗津, 王发洲. 混凝土微观力学基础研究进展及应用展望[J]. 工程力学, 2021, 38(4): 1–7.
HU Chuanlin, LI Zongjin, WANG Fazhou. Eng Mech (in Chinese), 2021, 38(4): 1–7.
- [3] 高岳毅, 张亚梅, 胡传林, 等. 用纳米压痕复合扫描电子显微镜分析水泥砂浆中单一组相的力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(11): 1559–1563.
GAO Yueyi, ZHANG Yamei, HU Chuanlin, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(11): 1559–1563.
- [4] HU C, LI Z. A review on the mechanical properties of cement-based materials measured by nanindentation[J]. Constr Build Mater, 2015, 90: 80–90.
- [5] HU C, YAO S, ZOU F, et al. Insights into the influencing factors on the micro-mechanical properties of calcium-silicate-hydrate gel[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(4): 1942–1952.
- [6] VANDAMME M, ULM F J. Nanoindentation investigation of creep properties of calcium silicate hydrates[J]. Cem Concr Res, 2013, 52: 38–52.
- [7] HU C, HAN Y, GAO Y, et al. Property investigation of calcium-silicate-hydrate (C-S-H) gel in cementitious composites[J]. Mater Charact, 2014, 95: 129–139.
- [8] FETT T. Fracture of ceramics with surface flaws introduced by Knoop indentation[J]. J Mater Sci, 1984, 19(2): 672–682.
- [9] FETT T, NIJWA A B K, RÖDEL J. Crack opening displacements of Vickers indentation cracks[J]. Eng Fract Mech, 2005, 72(5): 647–659.
- [10] GEORGE D. On the Vickers indentation fracture toughness test[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(3): 673–680.
- [11] JEETENDRA S, SETSURO I. A new low-brittleness glass in the soda-lime-silica glass family[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(9): 2485–2488.
- [12] SEHGAL J, NAKAO Y, TAKAHASHI H. Brittleness of glasses by indentation[J]. J Mater Sci Lett, 1995, 14: 167–169.
- [13] CHEN J. Indentation-based methods to assess fracture toughness for thin coatings[J]. J Phys D Appl Phys, 2012, 45(20): 203001–203014.
- [14] GAUTHAMA S, SASMAL S. Determination of fracture toughness of nano-scale cement composites using simulated nanoindentation technique[J]. Thero Appl Fract Mech, 2019, 103: 102275.
- [15] BARENBLATT G I. The mathematical theory of equilibrium cracks in brittle fracture[J]. Adv Appl Mech, 1962(7): 55–129.
- [16] AKONO A T, REIS P M, ULM F J. Scratching as a fracture process: From butter to steel[J]. Phys Rev Lett, 2011, 106: 204302.
- [17] AKONO A T, ULM F J. Fracture scaling relations for scratch tests of axisymmetric shape[J]. J Mech Phys Solids, 2012, 60: 379–390.
- [18] AKONO A T, RANDALL N X, ULM F J. Experimental determination of the fracture toughness via microscratch tests: application to polymers, ceramics, and metals[J]. J Mater Res, 2012, 27: 485–493.
- [19] CHRISTIAN G, ULM F J. Experimental chemo-mechanics of early-age fracture properties of cement paste[J]. Cem Concr Res, 2015, 75: 42–52.