

微奈米裂縫對水泥材料韌性的影響

Effect of Micro- and Nona-Cracks for the Toughness of Cementitious Materials

吳鳳瑜¹ 潘煌鏗² 黃荔蘋³ 彭仁柏³

¹國立高雄應用科技大學土木工程系碩士

²國立高雄應用科技大學土木工程系教授

³國立高雄應用科技大學土木工程系學生

摘要

本研究係以複合材料觀點研究含微奈米裂縫的水泥基複合材料的微觀結構與力學行為關係，從中瞭解微奈米裂縫對水泥系材料韌性的影響。主要是針對不同奈米矽粉含量之水泥系材料，各別施加 0 、 $0.3 f'_c$ 、 $0.5 f'_c$ 、 $0.8 f'_c$ 及 $1.0 f'_c$ 應力，利用電子顯微鏡觀測材料的微奈米裂縫的體積含量，並計算裂縫密度，經由比較抗壓強度試驗、韌性試驗之試驗結果和裂縫密度的關係，討論含有微奈米裂縫的水泥基複合材料韌性、強度、裂縫的定量性質。試驗結果顯示，使用含奈米矽粉的水泥漿，其抗彎強度、韌性和抗壓強度都較一般水泥漿為佳，但微奈米裂縫對水泥漿體的抗壓強度並無明顯影響，卻對韌性則有增加的趨勢，故證實適量的微奈米裂縫對水泥基複合材料力學行為有正面的影響。

關鍵詞：微奈米裂縫，水泥系材料，抗壓強度，韌性

Abstract

This paper concerns on the mechanical properties and the microstructure of cementitious materials containing micro- and nano-cracks based on the view of composite materials. We try to figure out the effect of micro-crack and nano-cracks for the toughness of cementitious materials. Cement paste with nano-silica powders were applied to the stress from 0 , $0.3 f'_c$, $0.5 f'_c$, $0.8 f'_c$ and $1.0 f'_c$, respectively. Meanwhile, SEM was taken to view the cracks, and then, the crack density will be calculated. This crack density will treat as an important factor to relate to the strength and the toughness of materials. Results show that the compressive stress, the bending strength and the toughness of cement paste with nano-silica powders increase compared with pure cement paste. By comparing with the crack density, compressive strength and the toughness, it concludes that the crack density is not sensitive to the compressive strength, but will toughen the toughness of cement paste.

Keywords: micro-crack, cementitious materials, compressive stress, toughness

一、前言

奈米技術的發展已成為二十一世紀的主要研究導向之一，且發現當材料在奈米尺度下具有許多強化的功用。綜觀國內外許多的研究顯示，添加微量的奈米級材料可提升高分子材料各類性質如高強度、高剛性、低吸水性等；奈米粉體添加到陶瓷中可製造成奈米陶瓷，而製品的硬度、韌性、耐磨性等性能都有明顯的增加[1,2]。由於奈米材料表面積特大，具有高度活性，除了有填孔之作用，其高度活性能促使卜作嵐反應快速作用，在飽和水的狀態下，會與水泥中之 CH 產生化學反應，固化之低密度 C-S-H 物質，結合形成泡棉充填巨觀及微觀孔隙[3]，可使水泥系材料外部相當緻密，改善水泥系材料之透水性，對水泥系材料的硬固性質與耐久性性質都有正面效應。

目前添加奈米材料之水泥系材料大都採用 SEM 來觀察奈米材料對試體的緻密度與水化作用的影響，卻很少有更進一步研究微奈米材料添加水泥漿試體受力後所產生的微奈米裂縫對韌性與強度的影響，故本研究將對水泥漿添加不同體積含量的奈米矽粉，分析在不同載重下所產生微奈米裂縫的水泥漿力學性質。

二、試驗計畫

本試驗有兩種水泥漿體，第一類型為純水泥漿(S)，第二類型為水泥漿添加水淬爐石粉(SF)，水膠比為 0.36。所添加的奈米矽粉體積含量 0.2%、0.4%、0.6%、1%，奈米矽粉平均直徑為 25nm，其配比如下表 1 所示。

表 1 水泥漿添加奈米矽粉配比 (kg/m³)

| 編號 | 水 | 水泥 | 爐石粉 | 奈米矽粉 |
|--------|-----|------|-----|------|
| S-0 | 531 | 1475 | 0 | 0 |
| S-0.2 | 531 | 1469 | 0 | 5 |
| S-0.4 | 531 | 1464 | 0 | 10 |
| S-0.6 | 530 | 1458 | 0 | 16 |
| S-1 | 530 | 1446 | 0 | 26 |
| SF-0 | 525 | 1166 | 292 | 0 |
| SF-0.2 | 525 | 1161 | 291 | 5 |
| SF-0.4 | 525 | 1157 | 290 | 10 |
| SF-0.6 | 525 | 1152 | 289 | 16 |
| SF-1 | 524 | 1143 | 286 | 26 |

此兩種類型的水泥漿體其齡期皆為 28 天，為了求得材料的彈性模數和破壞韌性，試體有 50x50x50mm 和 40x40x16mm 兩種，採用位移控制來進行單軸抗壓試驗及中心點抗彎試驗。

微裂縫觀測包括載重前和破壞後的水泥漿試體，每一個試體截取上中下位置的試片以平均

微裂縫密度。試片厚度約為1~3mm，分別進行研磨以及拋光，且試片不能含有水氣，必須進行泡甲醇、低溫烘乾及抽真空處理，最後採用鍍金進行前處理。試片進行SEM 微裂縫觀測時，觀測方法採用中心點位觀測方法，每個觀測點位的倍率有1000、8000、50000倍等三種。試片裂縫照片處理是採用Photoshop7.0軟體將照片反黑白，利用SigmaScan Pro5 軟體進行長度及裂縫數目計算，並量測觀測視窗尺寸。

三、驗證方法

3.1 微裂縫計算

依據Budiansky and O'Connell [4]對裂縫密度參數 η 的定義與Attigbe and Darwin [5,6]所觀察的水泥砂漿微裂縫度分布在軸向壓力的分布可假設接近於等向性，由這兩項條件可假設試片取樣及觀測皆具有代表性，且材料微裂縫呈凸面狀且尺寸都相同，則觀測2度空間裂縫可利用下式計算微裂縫密度

$$\eta = \frac{8}{\pi^3} M \langle l \rangle^2 \quad (1)$$

其中 $\langle l \rangle$ 裂縫軌跡的平均長度，且 $M = \text{SEM 視窗下單位面積的裂縫總數目}$ ，計算如下

$$M = \frac{n}{h \times w} \quad (2)$$

其中 $n = \text{視窗中的裂縫數}$ ， h 與 w 分別為視窗的高度和寬度。

3.2 微觀力學公式

將含裂縫的水泥漿視為雙相複合材料(two-phase composite)，介質(inclusion)為微裂縫，不含微裂縫的水泥漿為基材(matrix)。Pan and Weng [7]曾採用介質理論[8,9]推導雙相複合材料的體積彈性模數 κ (elastic bulk modulus)和剪力彈性模數 μ (elastic shear modulus)，並證明裂縫形狀對含裂縫的等向性材料的彈性模數影響不大。因此這裡採用圓形裂縫的有效彈性模數(effective elastic moduli)來驗證含微裂縫水泥漿體的彈性模數，公式如下

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{3\kappa_0(3\kappa_0 + 8\mu_0) - 2\mu_0^2}{3\kappa_0^2(3 + 8\eta) + 8\kappa_0\mu_0(3 + 4\eta) - 2\mu_0^2} \quad (3)$$

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{45(9\kappa_0^2 + 9\kappa_0\mu_0 + 2\mu_0^2)}{27\kappa_0^2(15 + 16\eta) + 3\kappa_0\mu_0(135 + 256\eta) + 2\mu_0^2(45 + 128\eta)} \quad (4)$$

其中 κ_0 和 μ_0 分別為不含裂縫材料(基材)的體積模數和剪力模數。

另外，脆性材料的破壞韌性可用臨界應力強度因子(critical stress intensity factor)表示，這裡

使用應力強度因子 K 增減來表示材料的韌性變化。Pan [10]利用微觀力學理論導出等向性材料受 I 型載重(Mode I loading)的應力強度因子比

$$\frac{K_{ip}}{K_{IC}} = f\sqrt{g} \quad (5)$$

其中 K_{IC} = 基材的破壞韌性； K_{ip} = 材料裂縫尖端附近的應力強度因子，有 $K_{ip} = K_0 - \Delta K$ 關係， ΔK = 應力強度因子變化量(韌性改變量)； f 和 g 為材料參數。若材料內部的微裂縫為圓形時，則

$$g = \frac{45(2-\nu_0)[45(2-\nu_0)+16(1-\nu_0^2)(10-3\nu_0)]}{45(2-\nu_0)^2[45+32(5+\nu_0)\eta]+1024(1-\nu_0^2)(5-\nu_0)(5-2\nu_0)\eta^2} \quad (6)$$

$$f = \frac{27+96k_1(1+\nu_0)^2\eta}{27+4(1+\nu_0)^2\eta} \quad (7)$$

參數 k_1 是裂縫狀態因子，若裂縫為緩慢且穩定成長(steady-state propagating crack)， $k_1=0.0072$ 。

將未施加载重的水泥漿視為含微裂縫材料，材料的試驗量測值含有微裂縫的彈性模數和應力強度因子，因此由(3)-(6)可以反推估算材料不含裂縫時的相關性質。

四、結果與討論

4.1 裂縫觀測結果分析

微奈米裂縫會因外在觀測條件不同而會有不同的值，本文將依據不同含量的奈米矽粉 ($c_1=0\%$ 、 0.2% 、 0.4% 、 0.6% 、 1%)來探討裂縫密度與施加不同抗壓強度關係，為了清楚的了解試體內裂縫的含量，因此本文將裂縫分成兩類，第一類為 $8000\times$ 的微奈米裂縫(microcrack)，第二類為 $1000\times$ 的一般裂縫(crack)，圖 1~圖 10 為在不同含量的奈米矽粉之微奈米裂縫密度與裂縫密度，圖中 L_{cri} 為臨界裂縫長度，而括號內為平均裂縫長度。

由圖 1-圖 5 是水泥漿添加不同含量奈米矽粉($c_1=0\%$ 、 0.2% 、 0.4% 、 0.6% 、 1%)的試體之裂縫密度(crack density)與微奈米裂縫密度(microcrack density)關係，可以發現裂縫密度會因施加不同的抗壓強度(0 、 $0.3 f'_c$ 、 $0.5 f'_c$ 、 $0.8 f'_c$ 及 $1.0 f'_c$)有逐漸增加的趨勢，在 0 、 $0.3 f'_c$ 、 $0.5 f'_c$ 時其裂縫密度增加較為緩慢，當抗壓強度在 $0.5 f'_c \sim 0.8 f'_c$ 時裂縫密度快速的增加，這表示由於裂縫長度會因微小裂縫之間相互連接，因此造成裂縫密度急速的增加，而在不同含量的奈米矽粉，其裂縫密度會因含量增加而變大，這可能是含量的增加因而形成奈米矽粉團聚現象有額外的裂縫產生所造成的，因此裂縫密度也會比較高。在微奈米裂縫方面，在 0 、 $0.3 f'_c$ 微奈米裂縫密度成長較為平緩，在到達 $0.5 f'_c$ 時微奈米裂縫快速的增加，但是當抗壓強度為 $0.8 f'_c$ 時微奈米裂縫密度卻迅速下滑，這可能是微奈米裂縫相互連結形成大裂縫，其微奈米裂縫密度因而減低，在

施加 $1.0 f_c'$ 載重後微奈米裂縫密度才又快速增加，在不同含量的奈米矽粉條件下，微奈米裂縫密度在含量為 0.4% 時其微奈米裂縫密度最大，這可能是奈米矽粉分散平均試體緻密度高，因而造成微奈米裂縫密度較高，奈米矽粉含量在 0.6% 與 1% 時微奈米裂縫密度減低，這可能是因為奈米矽粉團聚增加，而造成密度的減低。

圖 6-圖 10 為水泥漿添加水淬爐石粉與不同含量的奈米矽粉 ($c_1=0\%$ 、0.2%、0.4%、0.6%、1%) 的試體之裂縫密度與微奈米裂縫密度關係，其裂縫密度與微奈米裂縫密度間的關係與上述純水泥漿相似，其最大的不同為添加水淬爐石粉後裂縫密度與微奈米裂縫密度都比一般水泥漿高，這可能是因為水淬爐石粉填充水泥的空隙，使得微奈米裂縫增加。相對的，當微奈米裂縫互相連接機率增加時其裂縫密度也會增加，在不同含量的奈米矽粉下微奈米裂縫在 0.6% 時微奈米裂縫密度最大，主要由於上述所說明的微奈米級空隙增多所以需要較多的奈米矽粉均勻填充，由於分散平均所以當觀測微奈米裂縫時也會更加容易。

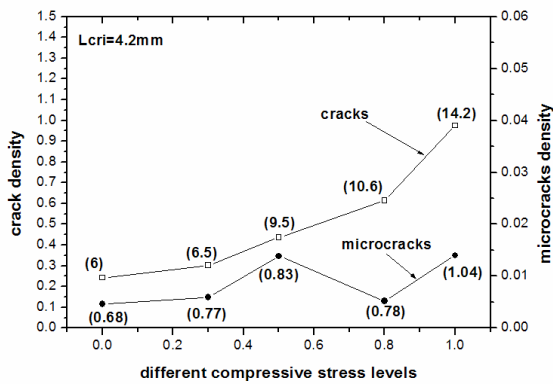


圖 1 S-0 微奈米裂縫密度與裂縫密度

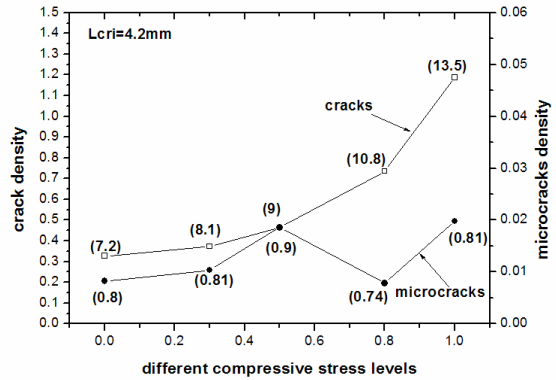


圖 2 S-0.2 微奈米裂縫密度與裂縫密度

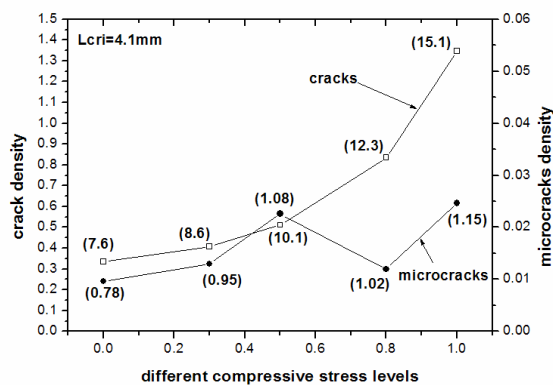


圖 3 S-0.4 微奈米裂縫密度與裂縫密度

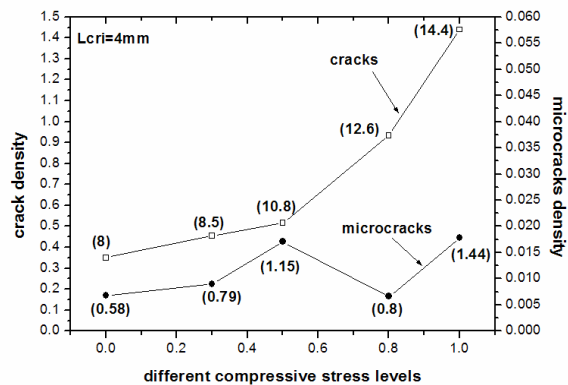


圖 4 S-0.6 微奈米裂縫密度與裂縫密度

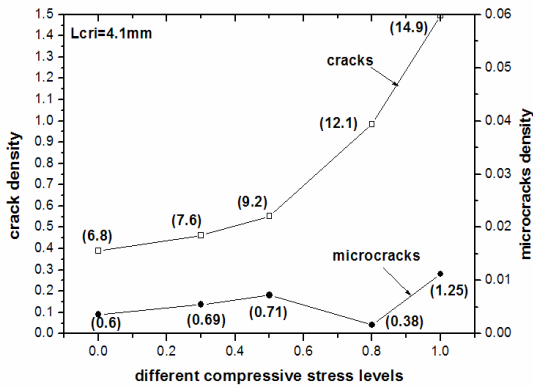


圖 5 S-1 微奈米裂縫密度與裂縫密度

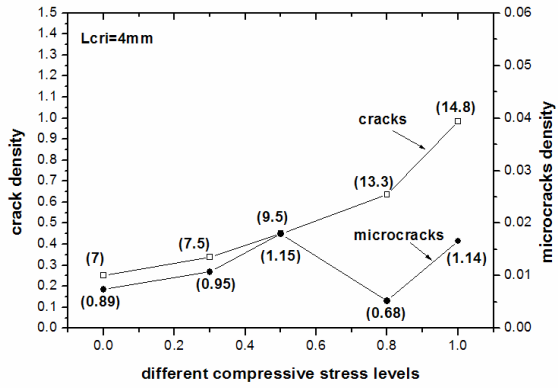


圖 6 SF-0 微奈米裂縫密度與裂縫密度

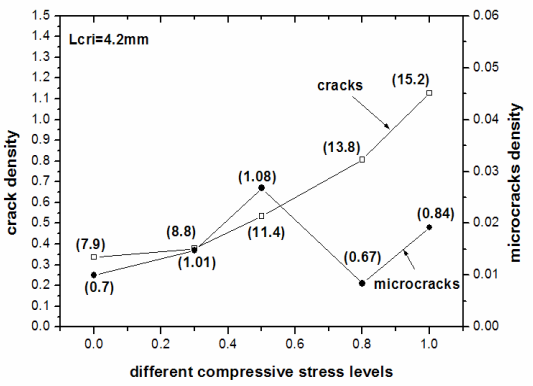


圖 7 SF-0.2 微奈米裂縫密度與裂縫密度

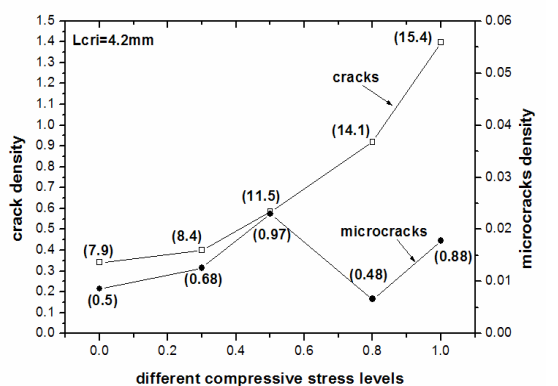


圖 8 SF-0.4 微奈米裂縫密度與裂縫密度

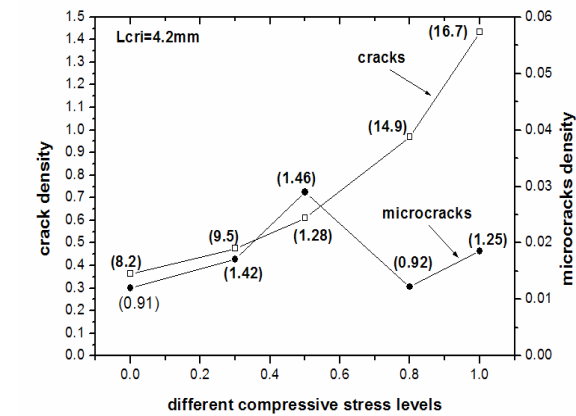


圖 9 SF-0.6 微奈米裂縫密度與裂縫密度

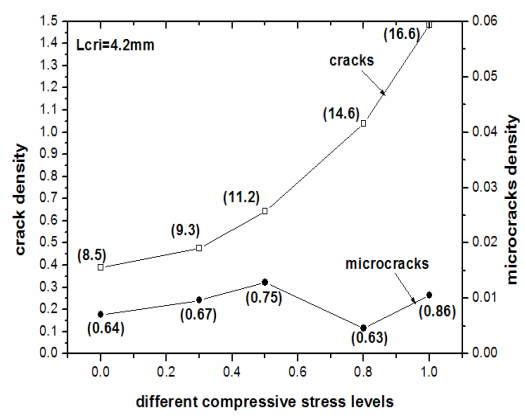


圖 10 SF-1 微奈米裂縫密度與裂縫密度

4.2 力學性質

因試體受力後，內部含有裂縫及微奈米裂縫，因此針對微奈米裂縫密度與裂縫長度對抗壓強度與韌性之影響來進行討論。

表 2 為載重 $1.0 f_c'$ 時的微奈米裂縫密度與裂縫長度值，其中微奈米裂縫的平均裂縫長度均小於臨界裂縫長度，其臨界裂縫長度由平面破壞韌性公式 $K_{IC} = Y\sigma\sqrt{\pi a}$ 得到 σ 為的抗彎強度， $Y=0.85$ 為幾何形狀修正係數， a 則是臨界裂縫長度，且假設抗壓強度約為抗彎強度 10 倍時其數

值遠大於 10 倍的抗壓強度，由此關係可知內部微奈米裂縫不會對試體破壞影響。

圖 11 與圖 12 為力與裂縫開口曲線(P-CMOD)，從圖中可得知 S-0.4 及 SF-0.6 所含蓋的面積最廣，而表 3 中試體所吸收的能量則為在不同含量的奈米砂粉 P-CMOD 圖下所計算出來的面積值。由圖 13 與圖 14 分析 S-0.4 與 SF-0.6 微奈米裂縫對其抗壓強度與破壞韌性之影響，從中得知 S-0.4 與 SF-0.6 的微奈米裂縫密度與抗壓強度及破壞韌性值皆大於其他含量，因此可瞭解微奈米裂縫密度對抗壓強度與抗彎強度是無明顯影響的，而對韌性方面微奈米裂縫密度增加韌性也增加，這可能是微奈米裂縫能吸收試體受壓力時的能量所造成，因此韌性也會比較高。

表 2 試體完全破壞時的微奈米裂縫密度與裂縫密度值

| 試體編號 | 載重 | 平均裂縫長度 (μm) | 微奈米裂縫 密度 | 一般裂縫長度 (μm) | 臨界裂縫長度 (mm) |
|--------|------------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|----------------|
| S-0 | $1.0 f_c'$ | 1.04 | 0.012 | 32.1 | 4.2 |
| S-0.2 | $1.0 f_c'$ | 0.81 | 0.014 | 33.4 | 4.2 |
| S-0.4 | $1.0 f_c'$ | 1.25 | 0.024 | 34.3 | 4.1 |
| S-0.6 | $1.0 f_c'$ | 1.14 | 0.019 | 34.8 | 4.0 |
| S-1 | $1.0 f_c'$ | 1.05 | 0.011 | 37.5 | 4.1 |
| SF-0 | $1.0 f_c'$ | 1.14 | 0.017 | 34.2 | 4.0 |
| SF-0.2 | $1.0 f_c'$ | 0.84 | 0.019 | 36.6 | 4.2 |
| SF-0.4 | $1.0 f_c'$ | 0.88 | 0.021 | 38.2 | 4.2 |
| SF-0.6 | $1.0 f_c'$ | 1.25 | 0.025 | 40.4 | 4.2 |
| SF-1 | $1.0 f_c'$ | 0.86 | 0.015 | 43.4 | 4.2 |

表 3 試體力學性質

| 試體 | 抗壓強度 (MPa) | 抗彎強度 (MPa) | 破壞韌性 ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$) | 試體所吸收的能量 (N-mm) |
|--------|---------------|---------------|---|--------------------|
| S-0 | 71.6 | 3.1 | 0.31 | 5 |
| S-0.2 | 75.2 | 3.4 | 0.32 | 7 |
| S-0.4 | 80.4 | 4.5 | 0.34 | 8 |
| S-0.6 | 72.8 | 4.2 | 0.32 | 7 |
| S-1 | 64.6 | 3.7 | 0.30 | 5 |
| SF-0 | 75.5 | 4.0 | 0.33 | 6 |
| SF-0.2 | 76.8 | 4.4 | 0.39 | 9 |
| SF-0.4 | 80.2 | 4.8 | 0.40 | 9 |
| SF-0.6 | 85.8 | 5.1 | 0.41 | 10 |
| SF-1 | 66.0 | 4.3 | 0.35 | 5 |

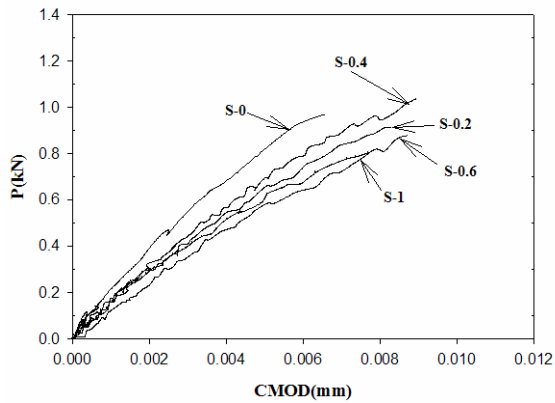


圖 11 水泥漿 P-CMOD

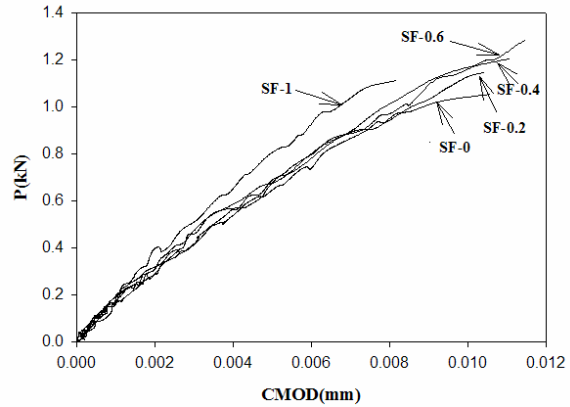


圖 12 水泥漿添加水淬爐石 P-CMOD

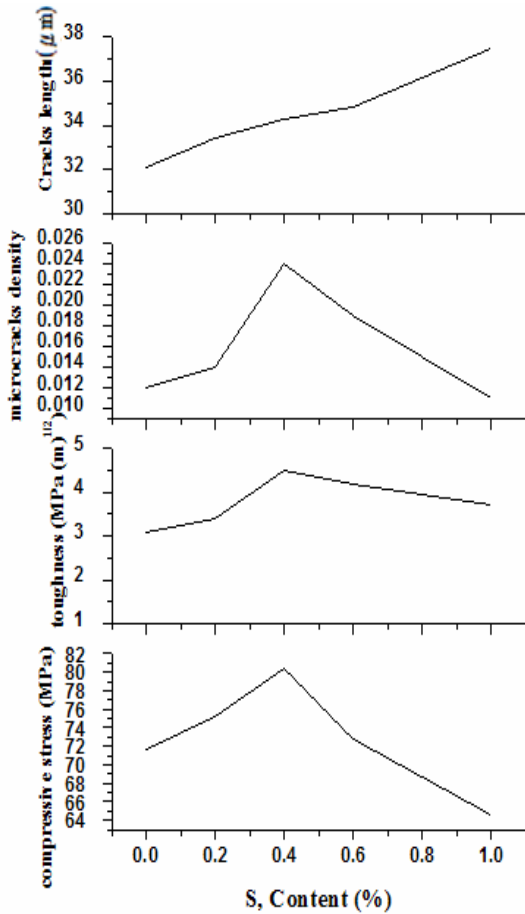


圖 13 S-0.4 材料的裂縫與力學性質

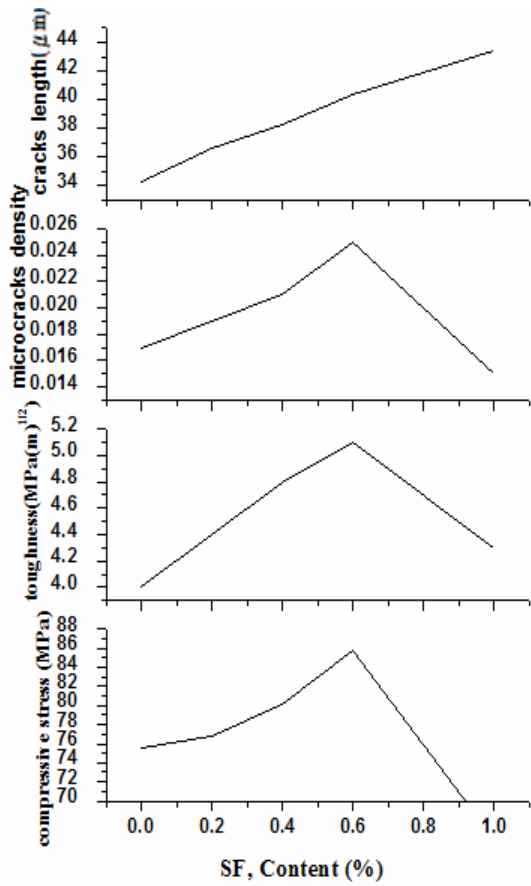


圖 14 SF-0.6 材料的裂縫與力學性質

4.3 理論驗證

由微觀力學理論如公式(3)-(4)可計算裂縫材料的體積和剪力彈性模數 κ 和 μ ，裂縫材料性質是受不含裂縫材料性質和裂縫密度影響。而同一裂縫材料的彈性模數和破壞韌性是固定的，且理論上裂縫材料內不含裂縫材料(基材)的性質也應該是固定值。因此，將裂縫材料的彈性模數及

裂縫密度代入公式(3)-(4)，反推基材的彈性模數 κ_0 和 μ_0 ；同時也利用公式(5)-(7)反推基材的破壞韌性。

若將平均裂縫密度代入公式(3)-(7)，求出裂縫材料彈性模數和破壞韌性的理論值，並與試驗值比較。由表4得知，大部分的理論值都接近試驗值，這表示裂縫密度平均值所計算的裂縫材料性質是合理的。

表4 裂縫材料實驗與理論比較

| 材料 | κ 實驗值 | κ 理論值 | μ 實驗值 | μ 理論值 | K_{IC} 實驗值 | K_{IC} 理論值 |
|--------|--------------|--------------|-----------|-----------|--------------|--------------|
| S-0.2 | 11.8 | 11.6 | 9.2 | 9.1 | 0.32 | 0.31 |
| S-0.4 | 12.2 | 12.0 | 10.3 | 10.1 | 0.34 | 0.33 |
| S-0.6 | 11.6 | 11.5 | 9.1 | 9.0 | 0.32 | 0.29 |
| S-1 | 10.6 | 10.5 | 7.0 | 6.9 | 0.30 | 0.29 |
| SF-0.2 | 11.8 | 11.6 | 9.5 | 9.4 | 0.39 | 0.38 |
| SF-0.4 | 13.0 | 12.8 | 11.0 | 10.9 | 0.40 | 0.39 |
| SF-0.6 | 13.5 | 13.2 | 11.4 | 11.2 | 0.41 | 0.37 |
| SF-1 | 10.7 | 10.6 | 7.4 | 7.3 | 0.35 | 0.32 |

五、結論

經由抗壓強度、韌性實驗值與微奈米裂縫密度相互驗證比較，可初步證實為微奈米裂縫密度對抗壓強度無明顯影響，而對韌性則有增加的趨勢，因此證實適量的微奈米裂縫對水泥基複合材料之力學行為有正面的效應的。

誌謝

本研究由國科會NSC 96-2221-E151-046贊助經費。

參考文獻

- [1] 張立德，奈米材料，五南圖書出版股份有限公司，台北 (2002)。
- [2] 張立德、牟季美，奈米材料和奈米結構，滄海書局(2002)。
- [3] Andrew, J. A., and Livingstont, R. A., "Relationship Between Differences in Silica Fume Additives and Fine-Scales Microstructural Evolution in Cement Based Materials," Advanced Cement Based Materials, Vol. 8, pp. 118-131 (1998).
- [4] Budiansky, B., and O'Connell, R.J., "Elastic Moduli of a Crack Solid," Int. J. Solids Structures, Vol.12, pp.81-97 (1976).
- [5] Attiogbe, E.K., and Darwin, D., "Correction of Window Size Distortion of Crack Distributions onPlane Sections," Journal of Microscopy, Vol.114, part1, pp.71-82 (1986).

- [6] Attiogbe, E.K., and Darwin, D., "Submicrocracking in Cement Paste and Mortar," *ACI Journal*, No.84-M43, pp.491-500 (1987).
- [7] Pan H.H., and Weng, G.J., "Elastic Moduli of Heterogeneous Solids with Ellipsoidal Inclusions and Elliptic Cracks," *Acta Mechanica*, Vol.110, pp.73-94 (1995).
- [8] Mori, T., and Tanaka, K., "Average Stress in the Matrix and Average Elastic Energy of Materials with Misfitting Inclusions," *Acta Metall.*, Vol.21, pp.571-574 (1973).
- [9] Weng, G.J., "Some Elastic Properties of Reinforced Solids, with Special Reference to Isotropic Ones Containing Spherical Inclusion," *Int. J. Engng. Sci.*, Vol.22, pp.845-856 (1984).
- [10] Pan H.H., "An Overall Approach for Microcrack and Inhomogeneity Toughening in Brittle Solids," *The Chinese Journal of Mechanics*, Vol.15, No.2, 57-68 (1999).
- [11] Ollivier, J.P., "A Non Destructive Procedure to Observe the Microcracks of Concrete by Scanning Electron Microscopy," *C.C.R.*, Vol.15, No.3, pp.1055-1060 (1985).
- [12] Srawley, J.E., "Wide Range Stress Intensity Factor Expressions for ASTM E-399 Standard Fracture Toughness Specimens," *Int. J. Fracture*, Vol.12, pp. 475-476 (1976).