

掺合料对水泥基材料化学收缩的影响

肖开涛,杨华全,董 芸

(长江科学院水利部水工程安全与病害防治工程技术研究中心,湖北 武汉 430010)

摘要 研究了粉煤灰、磷渣粉、矿渣粉等矿物掺合料对水泥基材料化学收缩的影响。结果表明,纯水泥浆体的化学收缩主要与水泥的矿物组成有关,3 种掺合料均可使水泥浆体早期的化学收缩降低,而矿渣粉和磷渣粉的掺入使水泥浆体的化学收缩在后期有一定的增长,且矿渣粉较磷渣粉的活性更高,粉煤灰可以较好抑制水泥浆体的化学收缩。
关键词 掺合料 粉煤灰 矿渣粉 磷渣粉 化学收缩
中图分类号 :TU528.041 **文献标识码** :A **文章编号** :1006-7647(2008)S1-0054-04

混凝土的化学收缩是指混凝土中水泥水化过程中水化产物的绝对体积比水化前水泥与水的绝对体积之和减少的现象,主要是由于水化反应前后化合物密度不同所致。已有研究表明,100 g 水泥完全水化,水泥-水体系总体积减小 6 mL 左右(约占浆体总体积的 7% ~ 9%)^[1]。化学收缩自水泥与水混合后即开始,至水泥水化完全结束,只有极少部分表现为固相体积的减小,大部分转变为水泥浆体内部的孔隙(或空气体积)。目前,国内外学者对化学收缩的研究多针对的是纯水泥浆体,而对掺有掺合料的水泥基材料的化学收缩研究较少。

粉煤灰、矿渣粉、磷渣粉是混凝土的主要掺合料,它们可以提高浆体流动性,改善混凝土中水泥石与骨料的界面结构,使混凝土的强度与耐久性均得到提高。然而掺合料的掺入在一定程度上会带来混凝土中胶凝材料水化进程的变化,水泥水化所引起的化学收缩也必然会不同。研究掺合料对混凝土化学收缩的影响,对混凝土的体积稳定性、抗裂性能的研究有重要的意义。

1 试验

1.1 试验方法

水泥化学收缩的测试在国内还没有完善统一的方法,日本混凝土协会(JCI)^[2]和美国材料协会(ASTM)^[3]分别提出了水泥化学收缩的试验方法,但它们均使用的是刚性玻璃瓶,对试件的收缩产生了

约束,对试验结果有一定的影响。高英力等^[4]对试验装置进行了改进(图 1),该装置采用试样装入柔性软胶瓶中并与刚性材料制成的广口瓶内壁分离,可使其体积变化不受瓶壁及四周刚性物质的约束,采用不溶于水的有色液体密封代替蜡封,避免了液面上部气压变化对试验结果的影响,使化学收缩产生的体积变化能够准确地反映在量管内液面的升降上。

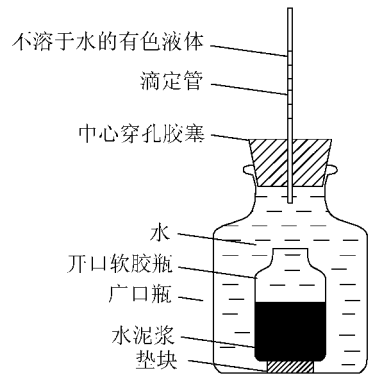


图 1 化学收缩试验装置

称取干燥并冷却后的水泥试样,以 0.5 的水胶比在水泥净浆搅拌机上搅拌均匀,排出气泡,再装入空胶瓶中,放入广口瓶中的垫块上,使胶瓶四周与广口瓶壁分离,向广口瓶中加适量的水,并排气泡;将量管插入胶塞中,向瓶内加水使液面上升至接近量管的最大刻度处,将量管、胶塞、瓶口等接触处密封后向滴定管中加几滴不溶于水的有色液体,将广口瓶置于 20 ± 1℃ 的恒温养护室中,待液面稳定后,记录液面起始读数,以后按不同水化龄期读取液面高

表 1 水泥的化学成分及矿物组成分析结果

%

水泥类型	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O	Loss	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A
42.5 中热硅酸盐水泥	60.77	20.16	5.30	5.09	4.23	1.63	0.53	0.90	47.76	21.77	16.13	4.52
42.5 低热硅酸盐水泥	58.07	21.81	5.28	4.65	4.57	2.58	0.51	0.90	24.50	44.05	16.07	3.39
42.5 普通硅酸盐水泥	64.40	21.72	7.47	3.96	1.05	0.56	0.36	0.31	56.37	19.83	18.89	

表 2 水泥的物理性能检验结果

水泥类型	密度/ (g·cm ⁻³)	比表面积/ (m ² ·kg ⁻¹)	凝结时间/min		抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
			初凝	终凝	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
42.5 中热硅酸盐水泥	3.24	338	184	264	3.7	5.6	7.4	19.5	31.7	51.1
42.5 低热硅酸盐水泥	3.30	345	238	355	2.4	3.4	7.0	10.2	17.3	45.0
42.5 普通硅酸盐水泥	3.13	382	195	252	4.5		8.3	18.7		43.3

表 3 矿物掺合料的化学成分及物理性质

掺合料类型	CaO /%	SiO ₂ /%	Fe ₂ O ₃ /%	Al ₂ O ₃ /%	MgO /%	P ₂ O ₅ /%	SO ₃ /%	R ₂ O /%	Loss /%	密度/ (g·cm ⁻³)	比表面积/ (m ² ·kg ⁻¹)
矿渣粉	40.62	26.63	6.57	12.25	8.52		0.39	0.83	3.98	2.89	416
粉煤灰	4.46	51.58	4.57	31.62	1.26		0.87	2.07	4.09	2.32	482
磷渣粉	47.68	35.44	0.96	4.03	3.36	1.51	0.15		0.13	2.92	290

度。以单位质量水泥水化所产生的体积变化表示水泥的化学收缩。

1.2 原材料

试验水泥主要有 42.5 中热硅酸盐水泥、42.5 低热硅酸盐水泥、42.5 普通硅酸盐水泥 3 种,掺合料主要有粉煤灰、磨细矿渣粉末、磨细磷渣粉末 3 种,水泥的化学成分、矿物组成及物理性能检验结果分别见表 1 和表 2,矿物掺合料的化学成分及物理性质见表 3。

1.3 试验配合比

采用以上试验装置对中热硅酸盐水泥、低热硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥 3 种常用的水泥和粉煤灰、磷渣粉、矿渣粉 3 种掺合料按单掺(30%,60%)、混掺(各 50%)等不同的配合比进行了化学收缩试验,其配合比见表 4。

表 4 化学收缩试验配合比

%

编号	水泥类型	水泥	粉煤灰	磷渣粉	矿渣粉
C1	低热硅酸盐水泥	100	0	0	0
C2	普通硅酸盐水泥	100	0	0	0
C3	中热硅酸盐水泥	100	0	0	0
C4	中热硅酸盐水泥	70	30	0	0
C5	中热硅酸盐水泥	40	60	0	0
C6	中热硅酸盐水泥	70	0	30	0
C7	中热硅酸盐水泥	40	0	60	0
C8	中热硅酸盐水泥	70	0	0	30
C9	中热硅酸盐水泥	40	0	0	60
C10	中热硅酸盐水泥	70	15	15	0
C11	中热硅酸盐水泥	70	15	0	15

1.4 试验结果

由于水泥的早期水化速度较大,而粉煤灰、矿渣粉、磷渣粉等掺合料的水化较慢,所以早期读取的数据较多,龄期较长,化学收缩试验结果见表 5。

表 5 化学收缩试验结果

mL/g

龄期	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
1 h	0.003	0.002	0.003	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002
2 h	0.006	0.004	0.007	0.003	0.003	0.002	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003
3 h	0.007	0.006	0.009	0.005	0.004	0.003	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005
6 h	0.010	0.009	0.013	0.007	0.007	0.005	0.006	0.008	0.008	0.008	0.007
12 h	0.016	0.015	0.018	0.010	0.011	0.009	0.009	0.013	0.011	0.012	0.012
1 d	0.025	0.024	0.028	0.020	0.016	0.014	0.011	0.018	0.012	0.018	0.017
2 d	0.032	0.031	0.036	0.028	0.023	0.020	0.016	0.024	0.018	0.024	0.023
3 d	0.035	0.036	0.039	0.032	0.026	0.024	0.021	0.029	0.022	0.027	0.027
5 d	0.040	0.041	0.044	0.038	0.030	0.029	0.025	0.035	0.029	0.032	0.032
7 d	0.043	0.044	0.048	0.042	0.032	0.032	0.028	0.039	0.035	0.036	0.035
10 d	0.046	0.048	0.051	0.047	0.035	0.036	0.032	0.045	0.041	0.039	0.039
14 d	0.050	0.052	0.056	0.050	0.038	0.040	0.036	0.051	0.047	0.043	0.043
17 d	0.052	0.053	0.057	0.053	0.041	0.043	0.039	0.053	0.050	0.046	0.046
21 d	0.053	0.053	0.059	0.054	0.042	0.045	0.040	0.056	0.052	0.048	0.048
24 d	0.054	0.054	0.059	0.054	0.044	0.046	0.042	0.057	0.053	0.050	0.050
28 d	0.055	0.054	0.060	0.056	0.046	0.048	0.043	0.058	0.054	0.050	0.051
40 d	0.056	0.056	0.062	0.058	0.048	0.051	0.046	0.063	0.056	0.053	0.054
50 d	0.057	0.058	0.063	0.059	0.050	0.055	0.048	0.065	0.058	0.055	0.056
60 d	0.057	0.058	0.064	0.059	0.051	0.060	0.051	0.066	0.060	0.058	0.060

2 分析与讨论

化学收缩随时间的变化关系曲线如图 2 ~ 5 所示。

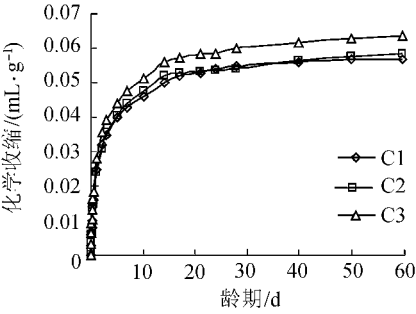


图 2 纯水泥浆体的化学收缩

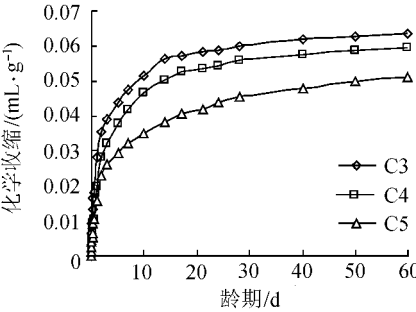


图 3 掺粉煤灰浆体的化学收缩

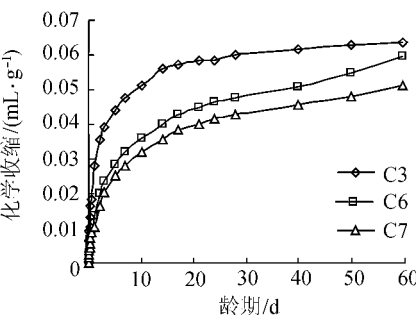


图 4 掺磷渣粉浆体的化学收缩

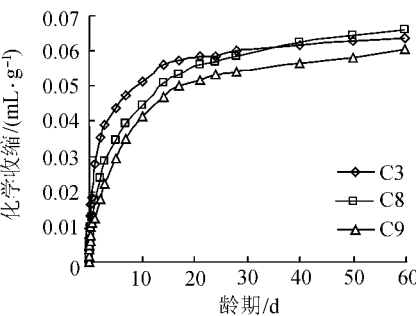


图 5 掺矿渣粉浆体的化学收缩

- 由以上试验结果可知：
- a. 3 种纯水泥浆体中，中热水泥的化学收缩最大，低热水泥和普通水泥的化学收缩值较接近，这主要是由水泥的矿物组成决定的。
 - b. 除掺 30% 矿渣粉浆体 60 d 龄期的化学收缩比纯水泥浆体的化学收缩大外，其他浆体的化学收

缩均较纯水泥浆体的小。且随掺合料掺量的增加，各胶凝材料体系的化学收缩均减小，说明在早期掺加粉煤灰和磷渣粉均可降低水泥浆体的化学收缩。

c. 在相同掺量下，3 种不同掺合料的水泥浆体中，掺矿渣粉浆体的化学收缩最大，28d 龄期时，掺磷渣粉浆体的化学收缩最小，低于掺粉煤灰浆体，而 60d 龄期时掺磷渣粉浆体的化学收缩与掺粉煤灰的较接近。

d. 在总掺量为 30% 时，复掺粉煤灰和矿渣粉各 15% 的水泥浆体的化学收缩比单掺粉煤灰的大，比单掺矿渣粉的小；复掺粉煤灰和磷渣粉各 15% 的水泥浆体的化学收缩在单掺粉煤灰和单掺磷渣粉之间。

e. 纯水泥浆体的化学收缩与时间关系曲线斜率在后期(约 20 d 后)低于掺有掺合料的浆体，即在后期纯水泥浆体的化学收缩发展速率低于掺掺合料的浆体。

2.1 水泥矿物组成对化学收缩的影响

水泥熟料中最主要的几种矿物是 C_3S , C_2S , C_3A 和 C_4AF , 不同品种的水泥, 其矿物组成比例不同, 化学收缩速率和最终值也不同。Paulini^[5] 计算了水泥熟料矿物 C_3S , C_2S , C_4AF 和 C_3A 完全水化后的化学收缩分别为 0.053 mL/g, 0.04 mL/g, 0.113 mL/g 和 0.179 mL/g, 计算结果与试验结果较接近, 单位质量的 C_3A 完全水化后产生的化学收缩最大, 说明 C_3A 含量高的水泥化学收缩较大, 提高 C_2S 含量, 降低 C_3A 含量, 可降低收缩^[6]。

除此之外, MgO 含量也会影响化学收缩值, 石膏含量、水泥细度、环境温度等会影响水化反应速率, 进而影响化学收缩速率。

2.2 粉煤灰对化学收缩的影响

当粉煤灰以一定比例等量取代水泥掺入时, 在水化早期因不参与水化并填充空隙而减少收缩, 在后期因其活性组分 SiO_2 , Al_2O_3 与水泥水化产物 $Ca(OH)_2$ 发生二次水化反应生成 C-S-H 凝胶体而弥补收缩, 但二次水化速率缓慢, 因而粉煤灰对控制水泥及混凝土早期及后期的化学收缩都是很有效的。超细粉煤灰的存在能有效地降低复合胶凝材料体系的化学收缩, 对于解决实际工程高强度、高性能混凝土的配制中因水化过快而引发的体积稳定性不良问题具有较好的实践意义。

2.3 矿渣粉对化学收缩的影响

因细度较大, 活性较高, 掺入的矿渣可加速水化, 矿渣水化产物形成 C-S-H 和 AFm 相的混合物, 其中 C-S-H 的组成不同于纯水泥, 它具有较低的 Ca/Si 比, C-S-H 的 Ca/Si 比趋于 1.7 增加, 活化的矿渣

的水化速率与 C_2S 相似,水化引起的收缩略大于基准水泥浆^[7]。所以,当矿渣粉的掺量为 30% 时,掺矿渣粉浆体的化学收缩高于纯水泥浆体;但当掺量为 60% 时,由于部分矿渣粉未完全反应,其化学收缩低于纯水泥浆体。

2.4 磷渣粉对化学收缩的影响

粒化电炉矿渣具有较高的活性,但在一般条件下,磷渣并不具有水硬性,只有在激发剂存在的情况下才能发生水化反应,形成胶凝物质并具有水硬性。

掺磷渣的水泥加水后,首先是水泥熟料矿物发生水化反应,生成的氢氧化钙成为磷渣的碱性激发剂,使磷渣中的 Ca^{2+} , AlO_4^{5-} , Al^{3+} , SiO_4^{4-} 离子进入溶液,生成水化硅酸钙、水化铝酸盐等新的水化产物。由于石膏的存在,还会有水化硫铝(铁)酸钙、水化硅铝酸钙 C_2ASH_8 和水化石榴子石 C_3AH_6 等的生成。在磷渣玻璃体结构中, $Si-O$, $P-O$ 和四配位的 $Al-O$ 是网络形成体,而 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} 和六配位的 Al^{3+} 是网络改性离子。磷渣与矿渣相比,其网络形成体较多,故其玻璃体结构更为牢固,活性较低。因此在同等激发条件下,磷渣的反应量低于矿渣,在相同龄期时,磷渣的化学收缩较低^[8]。

3 结 语

通过试验研究了粉煤灰、磷渣粉、矿渣粉 3 种矿物掺合料对胶凝材料化学收缩的影响,结果表明,纯水泥浆体的化学收缩主要与水泥的矿物组成有关,

掺合料的掺入改变了水泥基材料体系的水化速率,进而改变其化学收缩速率,3 种掺合料均可使水泥浆体早期的化学收缩降低,而矿渣粉和磷渣粉的掺入使水泥浆体的化学收缩在后期有一定的增长,且矿渣粉较磷渣粉的活性更高,粉煤灰可以较好地抑制水泥浆体的化学收缩。

参考文献：

[1] 席耀忠. 水泥混凝土的体积变形及其测量[J]. 混凝土, 2000(9) 35-38.
[2] TAZAWA E I. Autogenous shrinkage of concrete[M]. London and New York : E & FN Spon, 1999 3-27.
[3] 1608-06, Standard Test Method for Chemical Shrinkage of Hydraulic Cement Paste[S].
[4] 高英力,姜诗云,周士琼,等. 矿物超细粉对水泥浆体化学收缩的影响研究[J]. 水泥, 2004(7) 3-11.
[5] PAULINI P. A weighing method for cement hydration[C]// MULLICK A K. The 9th International Congress on the Chemistry of Cement. New Delhi, India : National Council for Cement and Building Materials. 1992, 248-254.
[6] GEIKER M, KNUDSEN T. Chemical shrinkage of portland cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 1982(12) : 603-610.
[7] MINDESS S, YOUNG J F, DARWIN D. 混凝土. 2 版. [M]. 吴科如,张雄,姚武,等,译,北京 : 化学工业出版社,2005, 85-92.
[8] 翟红侠,廖绍锋. 磷渣硅酸盐水泥水化反应机理研究[J]. 合肥工业大学学报 : 自然科学版, 1998, 21(2) : 132-135.

(收稿日期 2008-03-03 编辑 方字形)

(上接第 33 页)

b. 悬浮物进入水体后,随潮流在施工区南北侧形成悬浮物带。憩流时悬浮物的影响范围较大,质量浓度增量为 10 mg/L 的区域面积最大可达 0.47 km²。

c. 在悬浮物带范围内,沿流线方向,距离施工区越远悬浮物浓度越低,底层浓度大于表层浓度。浓度场的分布特征符合悬浮物在水体中的紊动输运机理。

d. 悬浮物对海域的影响主要集中在疏浚区底层及中层海域,影响范围较小,且影响仅限于施工期。施工结束后由施工所引起的以泥沙为主的悬浮物可以在较短时间内沉降,不会对水环境造成太大影响。

参考文献：

[1] Van RIJN L C. Sediment transport, part II : suspended load

transport[J]. ASCE, Hydr Engr, 1984, 110(11) : 1613-1638.
[2] ZIEGER C K, NISBET B S. Fine-grained sediment transport in Pawtuxet River, Rhode Island[J]. ASCE, Hydr Engr, 1994, 120(5) 561-567.
[3] GAILANI J, ZIEGER C K, LICK W. The transport of sediments in the Fox River[J]. Great Lakes Res, 1991, 17 : 479-494.
[4] LIE-YAUW O. A wetting and drying scheme for POM[J]. Ocean Modelling, 2004, 9 : 133-150.
[5] 王大魁. 平面二维悬沙输移扩散模式在航道整治工程环境影响评价中的应用[J]. 黑龙江环境通报, 2004(3) 54-57.
[6] 刘俊勇,徐峰俊,朱秋菊. 珠江口门近期整治工程对含氯度影响及施工期悬浮物输送数学模型研究分析[J]. 人民珠江, 2006(6) 45-47.

(收稿日期 2007-10-28 编辑 高建群)