

文章编号:1674-2869(2016)01-0056-05

早龄期水泥基材收缩与电学性能相关性

史文冲,肖莲珍*,邹迪,付雅琴

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘要:为了探索水灰比变化对水泥基材料收缩性能和电学性能的影响,采用电阻率测试方法,分别测试了水灰比为0.3、0.35、0.4、0.45的水泥浆体在3 d内的自收缩和电阻率变化.结果表明:水泥浆体3 d龄期总自收缩随着水灰比的增大而减小;水灰比0.3和0.35的试件在3 d龄期内体积呈现收缩一致性,水灰比0.4和0.45的试件分别在7.7 h和16.8 h内呈现膨胀趋势;浆体早期体积变化主要由自收缩发展、强度发展(抑制收缩)和水化升温导致热胀三者耦合作用控制.水泥浆体3 d龄期电阻率随水灰比的增大而减小,对于同一试件,电阻率呈现先减小后增大的发展趋势.结合电阻率变化和电阻率微分曲线可以将水泥水化过程分为溶解期、诱导期、水化加速期和水化减速期4个阶段.不同水灰比水泥浆体自收缩均随电阻率呈现出良好的指数变化,根据浆体电阻率的变化可以预测自收缩的发展趋势.

关键词:水泥浆体;水灰比;自收缩;电阻率

中图分类号:TU502^{*}.5 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2016.01.010

Correlation of Shrinkage and Electrical Resistivity of Early-Age Cement-Based Materials

SHI Wenchong, XIAO Lianzhen, ZOU Di, FU Yaqin

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: To study the effects of water-cement ratios on the autogenous shrinkage (AS) and the electrical resistivity (ER), we used the resistivity measurement to test the AS and the ER of cement pastes at water-cement ratios of 0.3, 0.35, 0.4 and 0.45 in 3 d, respectively. The results show that the total AS values decrease with the increase of water-cement ratios; the pastes with water-cement ratios of 0.3 and 0.35 show consistently shrinkage in 3 d, while the pastes with water-cement ratios of 0.4 and 0.45 show a temporal expansion in 7.7 h and 16.8 h, respectively. The early-age volume changes of the cement pastes are mainly controlled by the AS development, strength development (restricting shrinkage) and thermal expansion. The ER values of the cement pastes decrease with the increase of water-cement, and the ER values of each sample show an increase trend after the initial decrease because of the ion dissolution. The hydration process of the cement pastes can be divided into four distinct stages, dissolution period, induction period, hydration acceleration period and hydration deceleration period from the electrical resistivity development and the differential curves of the resistivity. The AS values of the pastes show a good exponential correlation with their ER values, thus the AS development trends can be predicted by the ER changes.

Keywords: cement paste; water cement ratio; autogenous shrinkage; electrical resistivity

收稿日期:2015-11-25

基金项目:硅酸盐建筑材料国家重点实验室(武汉理工大学)开放基金(SYSJJ2015-01);湖北省中低品位胶磷矿资源开发利用协同创新中心开放研究基金(P201116)

作者简介:史文冲,硕士研究生. E-mail: 549653549@qq.com

***通讯作者:**肖莲珍,博士,教授. E-mail: 279997095@qq.com

1 引言

自收缩是指混凝土在密闭、恒温和无外力作用条件下发生的外观体积变形。水泥的水化反应消耗水导致孔内相对湿度降低引起自干燥产生,毛细管压力增大,自收缩随即产生^[1]。若自收缩过大,则混凝土易出现表面裂缝,从而损失混凝土结构耐久性。在现今混凝土工程中,由于低水灰比、高强度的高性能混凝土广泛应用,自收缩对混凝土体积稳定性的影响愈发受到重视。

水灰比显著影响水泥浆体的自收缩。研究表明,水泥完全水化有一个临界水灰比,受水泥品种影响,临界水灰比通常处于0.36~0.48之间^[2]。当水灰比小于临界水灰比时,水泥无法完全水化,体系内部水分无法充足供应,自收缩更加容易产生。

对于水泥基材料而言,当水泥与水拌和后,随着水泥水化的进行,水分不断被消耗,伴随着液相的减少和固相产物的增加,水泥基材料的电阻率会不断发生变化。对于同种水泥,水灰比越低,其电阻率越大^[3]。因此电阻率发展曲线可以动态地反应水泥浆体内部结构的变化。自收缩是水泥水化造成水泥浆体宏观体积变化的性能指标,而电阻率则是直观的反应了水泥水化过程^[4],二者之间存在着一定的内在联系。由于目前自收缩测试方法多样且较为复杂,若可以通过测试水泥基材料的电阻率,建立其与同条件下自收缩之间的数学关系,则可通过水泥基材料早期电阻率来定量预测其自收缩发展趋势,不失为一种精确和简洁的手段。

廖宜顺等^[5]测试了不同粉煤灰掺量的水泥浆体3 d龄期的电阻率和自收缩值,并认为硬化水泥浆体的电阻率与自收缩具有正相当关系。安明喆等^[6]通过测试不同粉煤灰掺量的混凝土自收缩,认为粉煤灰掺量在0~20%范围内,混凝土自收缩随着粉煤灰掺量的增加而减少,但粉煤灰掺量超过20%后自收缩减少的幅度变小。粉煤灰抑制自收缩的作用在初凝至1 d龄期内非常突出。目前对于电阻率与自收缩关系的探讨大部分集中在外掺矿物外加剂的水泥基材料方面,对于不同水灰比条件下,二者之间的关系研究较少。

本实验测定了水灰质量比分别为0.3、0.35、0.4和0.45的水泥浆体在3 d龄期内的自收缩和电阻率发展情况,研究了水灰比变化对水泥基材料收缩性能和电学性能的影响;结合水泥浆体电阻率曲线及其微分曲线,对早期水泥水化行为进行了详细的分阶段理论阐述;同时根据实验数据建

立了浆体自收缩相对于电阻率的数学关系,讨论了不同水灰比条件下自收缩相对电阻率变化规律的异同点,探究通过电阻率定量预测水泥基材料自收缩趋势的可行性。

2 实验部分

2.1 原材料和配合比

采用P.O42.5普通硅酸盐水泥,分别制备水灰比为0.30、0.35、0.40和0.45的4组水泥净浆样品P0.3、P0.35、P0.4和P0.45进行自收缩和电阻率测试;实验用水为武汉市自来水。同时测定各水灰比试件的凝结时间,自收缩测试初始时间为终凝时间,测试环境温度为 $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 试验方法

2.2.1 自收缩 基于凝结时间测试结果,各水泥净浆在终凝时拆模并开始测定自收缩。采用棱柱体法测定,棱柱体的尺寸为 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 160\text{ mm}$;测试仪器为YS-JS型全自动混凝土收缩膨胀仪。将新净浆样品浇注于胶砂试模中并在一端放入一枚硬币,振捣均匀后,用保鲜膜盖在试模表面,然后放入水泥胶砂标准养护箱中养护至终凝时间。拆模后,立即用保鲜膜将试件密封起来,放在测试装置上,硬币一端朝上,并将传感器顶住硬币表面,开始实验,数据记录频率为1次/min,测试龄期为3 d。

2.2.2 电阻率 采用CCR-2型无电极电阻率测定仪测试水泥浆体的电阻率。水泥浆体的制备方法自收缩实验方法相同。水泥加水后,首先人工预搅拌1 min,然后在水泥胶砂搅拌机上慢速搅拌2 min,再快速搅拌2 min。搅拌完成后,迅速把浆体装入电阻率测定仪的环形模具中。轻微振荡,排除气泡,然后加盖密封,同时开启仪器,进行电阻率测试。数据记录频率为1次/min,测试龄期为3 d。

3 结果与讨论

3.1 自收缩

图1为不同水灰比水泥浆体3 d龄期自收缩变化曲线。从图1中可以看出,随着龄期的增长,不同水灰比水泥浆体的自收缩发展曲线略有不同,差异主要表现在水化早期(约1 000 min内),样品P0.3和P0.35在测试龄期内均表现为收缩,样品P0.4在7.7 h内表现为膨胀,样品P0.45在16.8 h内表现为膨胀;水灰比较小的水泥浆体其早期自收缩和总自收缩值均较大。

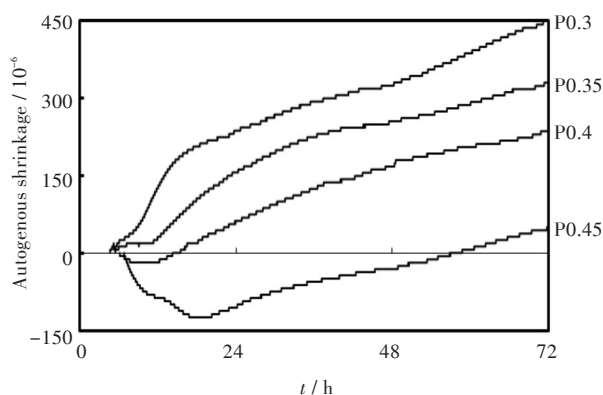


图1 水泥浆体3 d龄期自收缩变化

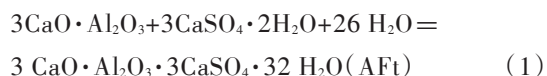
Fig. 1 Autogenous shrinkage changes of cement pastes in 3 d

水泥水化过程中,随着固相的增加和液相的减少,水泥水化产物总体积小于初始反应物体积之和,浆体内部出现气孔.同时含水孔隙率降低,孔结构细化,毛细孔曲率半径减小;水分不断被消耗,浆体内部气孔增多,孔内的相对湿度降低,二者共同作用下形成水—空气的弯液面.弯液面形成的同时毛细管压力产生,当毛细管压力足够大时,浆体自收缩随即产生.

在水泥水化早期,水灰比对水泥浆体体积变形的影响主要表现在三个方面:

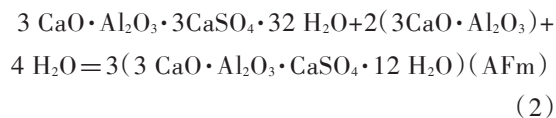
第一,水灰比对浆体早期强度和抵抗温度应力的能力影响较大.由于样品在终凝时间拆模,试件只具有初步强度,尚不具有抵抗强大内力或外力的能力,此时水泥水化温升导致的温度应力是造成浆体膨胀的主要因素.由于水灰比低的水泥浆体凝结时间较短,早期强度较大,因此对温度应力的抵抗力也越大.

第二,水灰比对浆体内部化学反应及水化产物的组成影响较大.钙矾石(Aft)的生成会造成约1.5倍的体积增长^[7],这是导致水泥浆体早期膨胀的原因之一.见式(1),式(1)表明,1 mol的钙矾石生成需要消耗26 mol水,因此在水灰比较大的水泥浆体中由于单位体积含水量的增加,更有利于钙矾石晶体的生成,从而引发较大的膨胀;且由于水泥中主要单矿物与水的反应是一个体积收缩的过程.



当石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)耗尽时,部分AFt会继续与未水化的铝酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)反应生成单硫型水化硫铝酸钙(AFm),见式(2),其对化学收缩起到一定程度上的抑制作用,这也部分解释了大水灰比水泥浆体虽然单位质量水泥化学收缩较

大,但总的化学收缩值偏小的现象.



第三,水灰比对浆体内部孔结构影响较大.由于水的润滑作用,含水量较大的浆体水泥颗粒分散更为均匀,避免了由于水泥颗粒聚集产生的微小气孔;且单位体积内水含量的增大意味着浆体内部孔隙率的增加.另外,毛细孔半径越小,毛细管压力越大,浆体自收缩越大.水泥浆体里的毛细孔水根据其孔径大小可分为两类:存在于大于50 nm毛细孔中的水,其迁移不会引起体积变化;存在于5~50 nm中的小毛细孔里的水,其受到毛细张力作用,失水时会使系统收缩^[8].对于大水灰比样品,系统内部大毛细孔内的水完全满足水泥水化所需,保证了小毛细孔内相对湿度较大,因此水灰比大的浆体在水化早期的自收缩影响可以忽略不计,在总的体积变化上表现为膨胀.对于低水灰比样品,一方面,浆体内存在于大毛细孔中的水无法满足水泥完全水化的需要,进一步水化需要消耗小毛细孔内的水,致使小毛细孔内部相对湿度降低,在毛细张力作用下,自收缩随之产生;另一方面,低水灰比水泥浆体由于固相体积较多,在凝结硬化后内部孔结构更加细化,因此早期自收缩趋势更加明显.

水化1 d之后,尽管大水灰比浆体在总体积上相比初始值是增大的,但所有的试件在趋势上都表现为收缩.其原因在于1 d龄期的试件已具有相当强度,且水化1 d之后的温度应力也较小,水化温升对浆体体积不造成影响;而钙矾石的生成引起的体积膨胀是有限的,而水泥水化反应引起的体积减缩则是持续性的,它决定了对于普通硅酸盐水泥来说,水泥浆体的体积膨胀必然是一个短暂的过程,随着水化时间的延长,大水灰比浆体内部不断失水,相对湿度降低,自收缩产生.

3.2 电阻率

水泥浆体3 d龄期和6 h内电阻率变化曲线见图2和图3.

从水泥浆体3 d龄期以及6 h内电阻率变化曲线可以看出,不同水灰比的水泥浆体电阻率曲线共同遵循先减后增的变化规律,且水灰比小的样品其电阻率曲线在水灰比大的样品上方.浆体电阻率与浆体内部固相产物、液相体积和孔结构有密切关系.水泥与水拌合后,水泥中导电离子迅速溶解到水中,这是早期电阻率下降的原因.水灰比

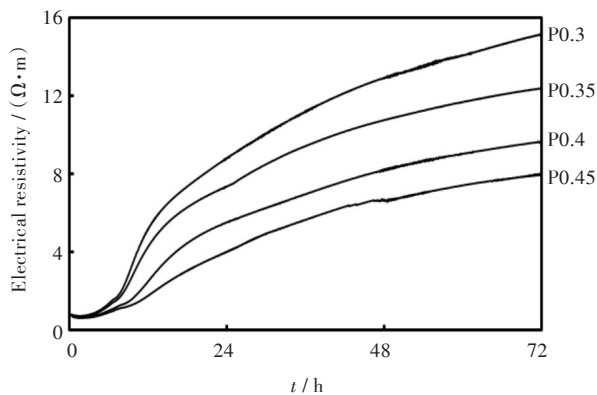


图2 水泥浆体3 d龄期电阻率变化

Fig. 2 Electrical resistivity changes of cement pastes in 3 d

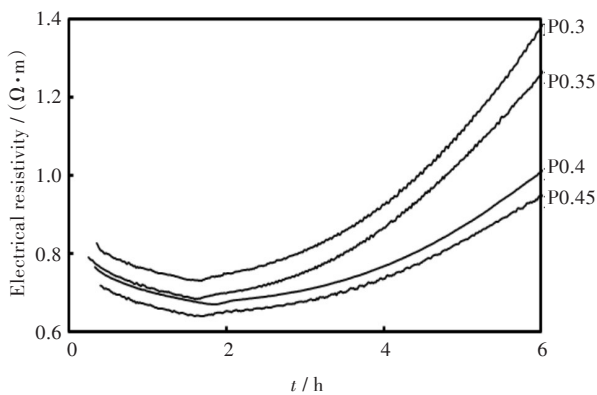


图3 水泥浆体6 h内电阻率变化

Fig. 3 Electrical resistivity changes of cement pastes in 6 h

减小意味着水泥浆体内部单位体积内水泥颗粒量增大,液相减少,因此初始电阻率相对较大.随着水化时间延长,水灰比小的浆体内部固相体积较大,导致孔隙率减小,导电通道被进一步破坏,同时水灰比小的水泥浆体单位体积含水量较小,因此电阻率呈现较大的增长速率.

图4为样品 P0.35 在 1 000 min 内电阻率和电阻率微分曲线.根据微分曲线可将电阻率变化分为四个阶段,在图中第 I 阶段,水泥加水拌合后,水泥中的 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 等迅速溶解于溶液中,同时水泥中矿物组分硅酸三钙(C_3S)、铝酸三钙(C_3A)等发生水解,溶液导电能力增强,电阻率下降.曲线下降到最低点后,溶液中离子浓度达到饱和,形成水化物沉淀,该过程消耗水和 Ca^{2+} 等,且固相体积增大,导致电阻率增大.此阶段称为水化溶解期.

随着水化产物的增加,固相产物包裹在水泥颗粒表面形成保护层,阻碍水化反应的进行,电阻率上升速率较缓,水化阶段进入水化速度相对缓慢的诱导期.此过程对应于图中第 II 阶段.

第 III 阶段分为两个过程:①样品中石膏耗尽后,AFt 不再生成, C_3A 与 AFt 反应生成 AFm,释放

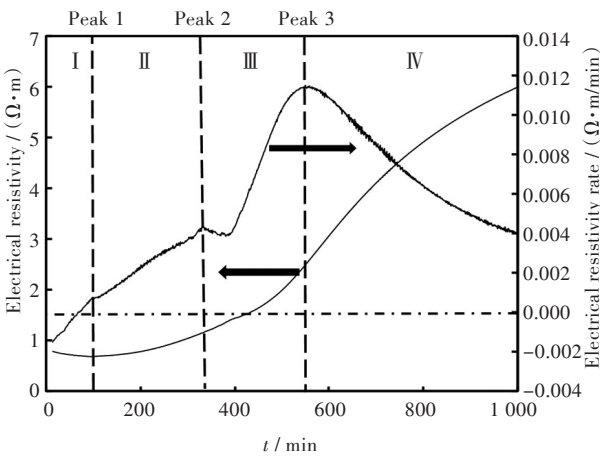


图4 P0.35水泥浆体1 000 min内电阻率及其微分曲线

Fig. 4 Electrical resistivity and resistivity differential curves of P0.35 paste in 1 000 min

出 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} ,使导电离子有所增加,且由于生成 1 mol AFt 需消耗 26 mol H_2O ,而 AFt 转化为 AFm 只需消耗 2 mol H_2O ,因此水的消耗速率减缓,电阻率微分曲线下降;②保护层随着 AFt 的转化和渗透压等作用破裂,水化进入加速期,电阻率快速增长,微分曲线增大.

第 IV 阶段为水化减速期,随着水化产物不断生成并覆盖在水泥颗粒表面,形成扩散屏蔽层,水化反应速率减缓,电阻率增长速率减小.

3.3 导电性能和自收缩相关性

通过上面的分析可以看出,水泥浆体的自收缩和电阻率发展都是由水泥水化引起的,自收缩受水泥水化直接影响,而电阻率则是水泥水化过程的直观表达.因此我们可以通过相同水灰比水泥浆体在同一龄期的自收缩和电阻率数据来探讨二者之间的关系.

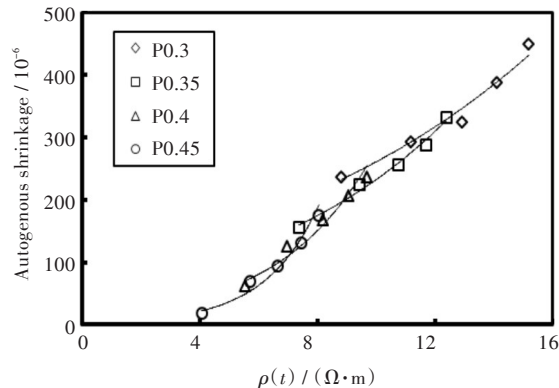


图5 水泥浆体早期自收缩与电阻率的关系

Fig. 5 Correlation of autogenous shrinkage and resistivity of cement pastes

图5为不同水灰化水泥浆体自收缩相对电阻率的发展变化曲线.可以看出,不同曲线具有很高的相似性.进行回归分析后发现二者之间存在近

似的指数关系,即:

$$\varepsilon(t) = ae^{bp(t)} \quad (3)$$

式(3)中, $\varepsilon(t)$ 表示自收缩, $\rho(t)$ 表示电阻率, a 、 b 为常数. 不同水灰比水泥浆体自收缩与电阻率回归关系式和 R^2 见表1.

表1 水泥浆体自收缩与电阻率回归关系式
Tab. 1 Regression formulas of autogenous shrinkage and resistivity of cement pastes

样品编号	拟合关系式	R^2
P0.3	$\varepsilon = 98.76 1e^{0.097 2p}$	0.974 7
P0.35	$\varepsilon = 55.48 8e^{0.143 3p}$	0.988 0
P0.4	$\varepsilon = 12.30 1e^{0.313 1p}$	0.966 4
P0.45	$\varepsilon = 2.420 6e^{0.543 1p}$	0.964 7

电阻率的上升反应了浆体内部孔相的减少和破碎,而这些孔又是被离子浓度随时间变化的水溶液充满的,因此电阻率的变化可以反映出浆体内部孔结构的变化及孔隙率的减小^[9]. 同时孔相的减少以及毛细孔变空的过程又是引发自收缩的原因,因此浆体自收缩是随着电阻率的增大而增大的. 对比不同水灰比水泥浆体自收缩随电阻率的变化关系可以看出,随着水灰比的增大, a 值减小, b 值增大. 说明对于水灰比较大的浆体来说,其早期自收缩远远小于水灰比小的样品,但是其自收缩相对于电阻率的变化速率是较大的. 原因在于水灰比小的样品由于浆体内部含水量不足,导致其自收缩现象发生较快,因而其在1 d龄期内自收缩值较大. 而对于水灰比大的样品,根据前面的分析,其在1 d龄期之内主要表现为体积膨胀,且由于内部含水量充足的情况下,其早期自收缩导致的体积变形微乎其微. 在1 d龄期后,小水灰比样品自收缩趋势减缓,大水灰比样品自收缩趋势增大,从而造成其相对于电阻率的变化速率较大. 通过建立电阻率与自收缩之间的定量关系,可以采用电测法对混凝土自收缩发展趋势进行定量预测和防范措施.

4 结 语

1) 水泥浆体3 d龄期总体自收随着水灰比的增大而减小;水灰比0.3和0.35的试件在3 d龄期内体积呈现收缩一致性,水灰比0.4和0.5的试件分别在7.7 h和16.8 h内呈现膨胀趋势. 早龄期水泥基材体积变化主要由自收缩(收缩)、强度增长(抑制收缩)、水化升温(膨胀)三者耦合作用导致,水灰比越大,浆体早期自收缩越小,强度越小,水化时间越长,导致浆体早期较长时间的体积膨胀.

2) 水泥浆体电阻率随着水化时间的延长而增大. 对于不同水灰比水泥浆体,水灰比越小,电阻率越大. 从P0.35试件3 d龄期电阻率其微分曲线中可看出3个峰值点,根据这3个峰值点可将水泥水化过程分为溶解期、诱导期、水化加速期和水化减速期4个典型阶段.

3) 自收缩与电阻率呈现良好的指数关系,根据电阻率的发展趋势可以预测自收缩的变化;水灰比越大,自收缩相对电阻率值越小,但其相对电阻率的增长速率越大.

参考文献:

- [1] 苏安双. 高性能混凝土早期收缩性能及开裂趋势研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2008:26-27.
- [2] BERTIL P. Chemical shrinkage and internal relative humidity tests[M]// BENTUR A, KOVLER K. Early age shrinkage induced stresses and cracking in cementitious systems. Cachan Cedex: RILEM Publications S A R L, 2002: 225-240.
- [3] 魏小胜, 肖莲珍, 李宗津. 采用电阻率法研究水泥水化过程[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(1): 34-38. WEI X S, XIAO L Z, LI Z J. Study on hydration of portland cement using an electrical resistivity method [J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2004, 32(1): 34-38.
- [4] 隋同波, 曾晓辉, 谢友均, 等. 电阻率法研究水泥早期行为[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(4): 431-435. SUI T B, ZENG X H, XIE Y J, et al. Early age cement hydration behavior by resistivity method [J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2008, 36(4): 431-435.
- [5] 廖宜顺, 魏小胜, 左义兵. 粉煤灰掺量对水泥浆体电阻率与自收缩的影响[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(3): 517-520. LIAO Y S, WEI X S, ZUO Y B. Effect of fly ash content on electrical resistivity and autogenous shrinkage of cement paste [J]. Journal of building materials, 2014, 17(3): 517-520.
- [6] 安明喆, 朱金铨, 覃维祖, 等. 粉煤灰对高性能混凝土早期收缩的抑制及其机理研究[J]. 中国铁道科学, 2006, 27(4): 27-31. AN M Z, ZHU J Q, QIN W Z, et al. Study on mechanism of inhibition to early shrinkage caused by fly ash of high performance concrete [J]. China railway science, 2006, 27(4): 27-31.
- [7] 魏小胜, 严悍东, 张长清. 工程材料[M]. 武汉:武汉理工大学出版社, 2008: 81.
- [8] 水中和, 魏小胜, 王栋民. 现代混凝土科学技术[M]. 北京:科学出版社, 2014: 38.
- [9] 肖莲珍, 李宗津, 魏小胜. 用电阻率法研究新拌混凝土的早期凝结和硬化[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(10): 1272-1275. XIAO L Z, LI Z J, WEI X S. Early setting and hardening process of young concrete using the resistivity measurement [J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2005, 33(10): 1272-1275.

本文编辑: 龚晓宁