

文章编号:1674-2869(2016)05-0447-05

硅灰掺量对水泥基材早期收缩性能的影响

李炳昊,肖莲珍*,邹迪

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘要:采用一种新的全自动混凝土收缩膨胀仪,连续测定了以5%、10%、15%水泥质量分数的硅灰替代水泥的混合浆体分别从终凝和24 h至168 h的自收缩值和干缩值.试验发现:当试样中胶凝材料硅灰质量分数为5%、10%、15%时,其24 h龄期时自收缩值分别达到168 h龄期时的34.5%、57.1%、65.8%,24 h龄期时的干缩值分别达到168 h龄期时的66.7%、71.1%、75.8%,表明自收缩和干缩主要发生在24 h内.试样在168 h龄期时,自收缩值、干缩值以及自收缩值与干缩值的比值均随硅灰掺量的增加而增加.在96 h~150 h龄期内,自收缩速率出现了一个缓慢增加的阶段,表明硅灰与水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之间发生了火山灰反应.研究对高性能混凝土中硅灰掺量的控制以及早期的养护起到指导作用和借鉴意义.

关键词:水泥;硅灰;自收缩;干缩;火山灰反应

中图分类号:TU502⁺.5 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2016.05.007

Influence of Silica Fume Content on Shrinkage of Early-Age Cement-Based Materials

LI Binghao, XIAO Lianzhen*, ZOU Di

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

Abstract: A new kind of automatic contractometer was used to continuously measure the autogenous and drying shrinkage of the paste samples with the silica fume of 5%, 10% and 15% by mass of cement from final setting to 168 h and from 24 h to 168 h. The results show that the autogenous shrinkage values from final setting to 24 h are 34.5%, 57.1% and 65.8% of those at 168 h and the drying shrinkage values from final setting to 24 h are 66.7%, 71.1% and 75.8% of those at 168 h, which indicate that the autogenous and drying shrinkages mainly occur in the first 24 h. The autogenous and drying shrinkage values and the ratios of autogenous shrinkage to drying shrinkage increase with the silica fume content increasing at 168 h. There is a slow increase trend in the autogenous shrinkage rate curves from 96 h to 150 h, demonstrating that the pozzolanic reaction occurs between silica fume and the hydrate product $\text{Ca}(\text{OH})_2$ from cement hydration. The study provides guidance and reference for controlling silica fume content in high performance concrete and cement-based materials curing at early stage.

Keywords: cement; silica fume; autogenous shrinkage; drying shrinkage; pozzolanic reaction

1 引言

自收缩和干缩是水泥基材料中一种常见的体积变形,主要在水化早期发生,当收缩引起硬化浆

体内部的拉应力高于其抗拉强度时,就会有裂缝产生^[1].自收缩是指在水泥浆体与外界没有水份交换的条件下,水泥浆体水化消耗内部水份而引起的收缩^[2];水泥基材料的干缩是指水泥浆体在不饱

收稿日期:2016-05-15

基金项目:国家自然科学基金(51348001);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:李炳昊,硕士研究生. E-mail:776715351@qq.com

*通讯作者:肖莲珍,博士,教授. E-mail:xiaolz@wit.edu.cn

和湿空气中失去水份而引起的体积变形. 对于高性能混凝土, 硅灰是一种常见的矿物掺合料, 水泥基材中掺加硅灰有助于提高材料的强度以及耐久性, 但同时也会引起材料自收缩值和干缩值的增加, 增大了早期开裂的风险, 因而研究硅灰对水泥基材收缩行为的影响, 对于工程中控制硅灰掺量以及养护时间有着重要的意义.

原材料的化学组成及试样的配合比、养护条件、尺寸和形状等因素都会影响水泥基材料的收缩值^[3], 但收缩主要由胶凝材料浆体引起, 混凝土中的骨料会抑制收缩^[4]. 虽然建立了诸如 ACI209、B3、GL2000 等收缩模型^[5], 但是这些模型基于一定的假设和条件限制, 不能完全、准确反映水泥基材的收缩行为. 本实验采用了一种全自动长度测量的实验手段, 与传统的比长仪测试方法相比, 本方法不需移动样品、且可以通过传感器自动检测和采集样品在不同时间的长度值, 便捷、准确和连续地记录试样高度值, 从而得到试样收缩和收缩速率随时间的变化曲线, 时间和硅灰掺量对试样收缩行为的影响便可以定量地反映出来. 将收缩曲线与水泥基材料水化过程和毛细管理论结合起来, 便可以具体分析硅灰在不同时间点对水泥浆体收缩的影响机理.

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

亚东 P·O42.5 普通硅酸盐水泥.

BT-9300H 型激光粒度分布仪.

2.2 实验方法

以无水乙醇为介质, 测得水泥颗粒平均粒径为 22.6 μm , 硅灰平均粒径为 0.2 μm , 水泥-硅灰混合浆体试样的配合比如表 1 所示.

表 1 水泥-硅灰混合浆体配比

Tab. 1 Ratios of cement and silica fume paste

sample code	$m(\text{water}) : m(\text{cement}) : m(\text{silica fume})$
P0.4SF5	0.4 : 0.95 : 0.05
P0.4SF10	0.4 : 0.9 : 0.1
P0.4SF15	0.4 : 0.85 : 0.15

根据 GB/T 1346—2011 方法, 使用水泥标准稠度凝结测定仪, 按照表 1 的配比拌和好浆体, 测量出 3 组浆体 P0.4SF5、P0.4SF10、P0.4SF15 在标准养护条件下的终凝时间分别为 5.75 h、5.42 h、5.25 h; 并在 40 mm×40 mm×160 mm 规格的模具中分别浇筑 3 组浆体样品, 振捣成型后的试件置于标准

条件下养护至各自的终凝时间或 24 h 拆模. 用于测量自收缩值的试块需用塑料薄膜包裹起来, 防止水份向外蒸发, 用于测量干缩值的试块直接测量即可. 使用 YS-JS 全自动混凝土收缩膨胀仪以每分钟读取一个高度值的时间间隔连续测量试样的收缩. 设定试块收缩值为 η , 测量出初始高度为 L_0 , 不同时间点对应的试块高度为 L , 则试样的收缩值可由公式(1)计算.

$$\eta = \frac{L_0 - L}{L_0} \quad (1)$$

3 结果与讨论

3.1 硅灰掺量对养护至终凝后试件收缩的影响

3.1.1 硅灰掺量对自收缩的影响 试样在终凝后至 168 h 内的自收缩曲线及其 40 h 内的微分曲线如图 1 所示.

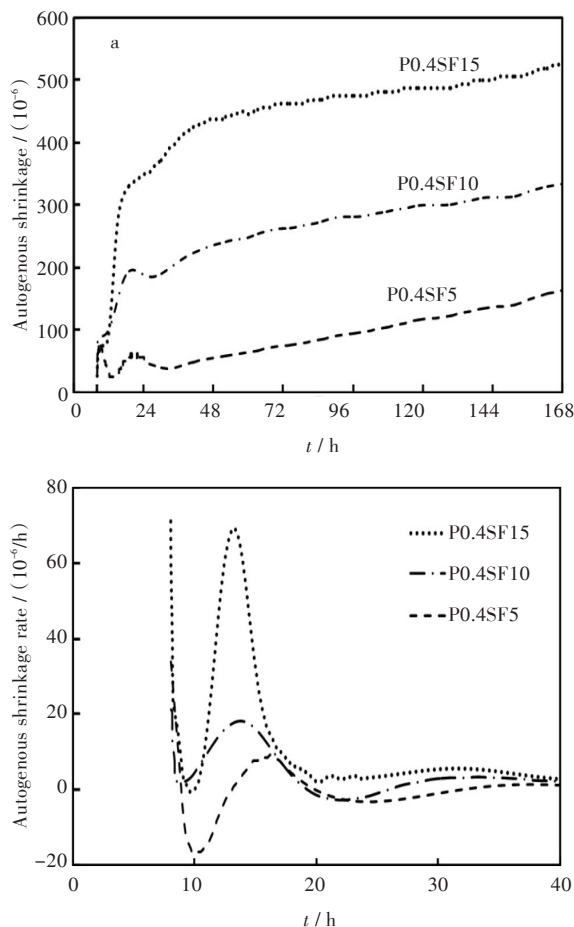


图 1 (a) 终凝后试样的 168 h 内自收缩曲线;

(b) 40 h 内自收缩速率变化曲线

Fig. 1 Curves of (a) autogenous shrinkage in 168 h and (b) autogenous shrinkage rates in 40 h from the final setting

从图 1(a)可以看出, 随着硅灰掺量的增大, 同龄期时试样收缩值也越大; 从终凝到 24 h 内 3 组试

样收缩值发展迅速,此时间段 P0.4SF5、P0.4SF10、P0.4SF15 试样自收缩值达到 168 h 龄期时的 34.5%、57.1%、65.8%。从图 1(b)可以看出,自收缩速率在 24 h 内保持着较大值,且出现 2 个快速减小的阶段;24 h 以后,收缩速率迅速减小,在 20 h~30 h 内 3 组试样收缩速率均存在一个缓慢增加的过程,到达 40 h 时,趋于稳定。

收缩是由浆体内部毛细管张力引起的,在水泥基材中,其毛细管张力可用拉普拉斯方程表示^[6],如式(2)所示:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R'}$$

(2)

式(2)中: Δp 为毛细管张力, γ 为浆体液相表面张力, R' 为弯月面半径。硅灰平均粒径约为水泥颗粒的 0.88%,掺加硅灰能有效改善浆体内部的颗粒级配,使孔结构得到细化,掺量越大,浆体内部平均孔径越小。硅灰还为水化产物的沉积提供了巨大的表面积,促进了水泥颗粒的水化^[7],加速了自干燥过程,因此,浆体自收缩值会随着硅灰掺量的增加而增大。在水泥的 4 种基本矿物中,铝酸三钙(C₃A)活性最高,会迅速与 CaSO₄ 反应生成钙矾石(Aft)。浆体终凝以后,浆体内部的石膏不断被消耗,水化产物 Aft 在低硫酸盐浓度的环境下不稳定,部分会转化为单硫型硫铝酸钙(AFm)^[8]。AFm 密度比 Aft 大,该转化反应导致水化产物 Aft 周围的孔径增大,使得毛细管张力减小,此时间段也对应着自收缩速率降低的阶段。

终凝以后,试样会相继进入反应加速期和反应减速期。在反应加速期内,矿物硅酸三钙(C₃S)会生成大量水化产物水化硅酸钙(C-S-H)^[9]。C-S-H 的生成,使得浆体内部固相增加,孔结构进一步细化,该水化反应过程不仅消耗大量水份,水化产物 C-S-H 的凝胶孔也会吸附水份,使得浆体内部相对湿度下降迅速,此时间段对应自收缩加速发展的阶段。在水化加速期内,强度得到进一步发展,此外水化反应也伴随着热量的释放,试样温度升高会引起体积膨胀,因此试样收缩速率在经历加速增长之后会马上进入减速阶段。在普通硅酸盐水泥中,矿物硅酸二钙(C₂S)活性最低,含量仅次于 C₃S,C₂S 发生水化反应使得自干燥作用加剧,但此时试样的强度已经大幅增高,抵抗收缩能力变强^[10],因此在 20 h~30 h 内,3 组试样自收缩速率增长幅度很小。水化反应到达 40 h 时,水泥颗粒表面水化产物层变厚,水分子扩散到水泥颗粒表面的阻力增大,反应动力学完全受扩散控制,水化

过程进入稳定期^[11],自收缩速率也随之平稳发展。

3.1.2 硅灰掺量对干缩的影响 试样在终凝后至 168 h 内的干缩曲线及其 24 h 内的微分曲线如图 2 所示。

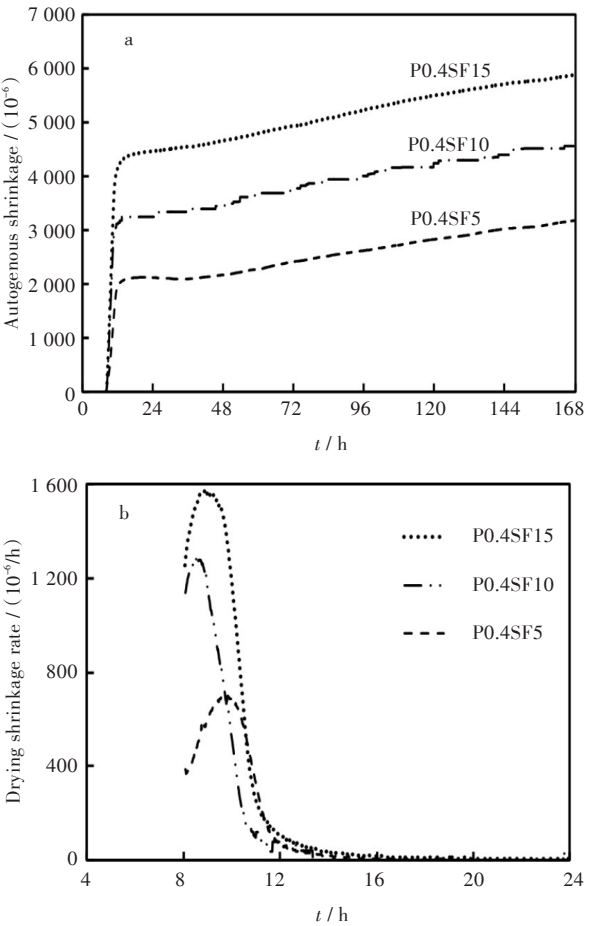


图2 (a)终凝后试样的 168 h 干收缩曲线;
(b)24 h 干收缩速率变化曲线

Fig. 2 Curves of (a) drying shrinkage in 168 h and
(b) drying shrinkage rate in 24 h from the final setting

从图 2(a)可以看出干缩在 24 h 内增长迅速,从终凝至 24 h 龄期内, P0.4SF5、P0.4SF10、P0.4SF15 试样干收缩值达到 168 h 龄期时的 66.7%、71.1%、75.8%。24 h 后,干缩值平稳发展,3 组试样干缩曲线近似平行。从图 2(b)可以看出 16 h 之内,3 组试样保持着较大的干缩速率,之后趋于稳定,对比图 1(b),发现 3 组试样 16 h 时仍然有较大的自收缩速率,到 40 h 时才趋于稳定,干缩值快速发展时间段明显小于自收缩。

浆体的收缩主要由浆体内部毛细管张力和浆体自身的弹性模量决定^[12]。终凝拆模以后,由于浆体内部湿度大,水份迅速向周围环境散失^[13],毛细管张力快速发展,而弹性模量发展非常缓慢,干缩值发展进入快速增长期。硅灰掺量越大,浆体内部

毛细管孔径越小,由失水引起的毛细管张力也越大,试样干缩值随着硅灰掺量的增加而增加.硅灰掺量越大,浆体内部孔径越小,降低了浆体内部水份迁移速率,因此硅灰掺量对24 h后试样干缩发展趋势的影响并不明显.

对于干缩试样,不仅水化反应消耗内部水份,而且水份也会向环境中蒸发;对于自收缩试样,内部相对湿度的下降只与水化过程相关.与水化反应消耗水份相比,蒸发消耗水份速度更快,干缩试样内部水份除了水化消耗外,主要以蒸发的方式散失,这也与168 h龄期时P0.4SF5、P0.4SF10、P0.4SF15试样自收缩与干缩比值分别为5.1%、7.3%、8.9%的结果吻合.失水方式的不同,使得干缩试样内部相对湿度快速下降并趋于稳定状态的时间段小于自收缩试样,这也与干缩值快速发展时间段小于自收缩对应.

3.2 硅灰掺量对养护至24 h后试件收缩的影响

3.2.1 硅灰掺量对自收缩的影响 将试块在标准条件下养护至24 h后拆模,测其自收缩值并作其微分曲线,结果如图3所示.

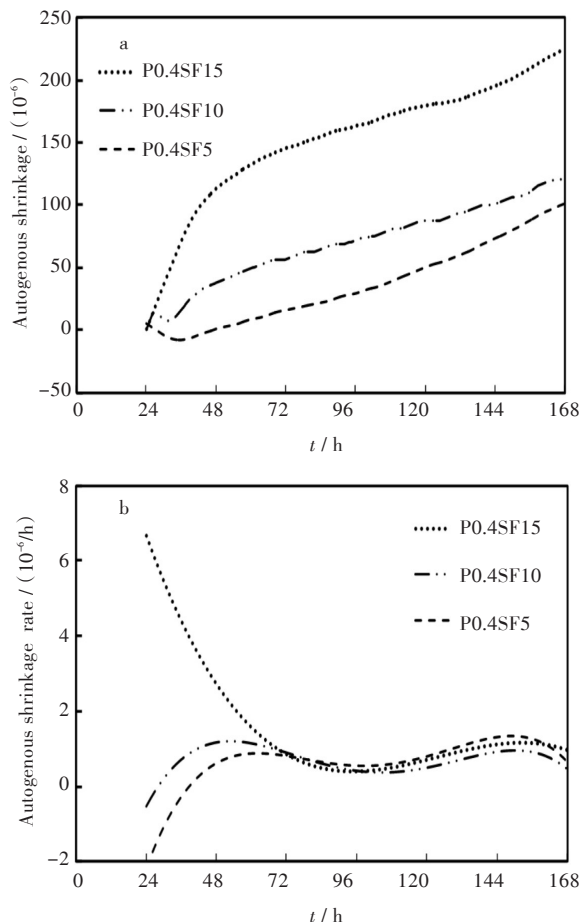


图3 试样在24 h~168 h内的(a)自收缩曲线和(b)自收缩速率变化曲线

Fig. 3 Curves of (a) autogenous shrinkage and (b) autogenous shrinkage rate from 24 h to 168 h

从图3(a)可以看出,P0.4SF5、P0.4SF10、P0.4SF15试样168 h龄期时的自收缩值分别为101 $\mu\text{m/m}$ 、121 $\mu\text{m/m}$ 、225 $\mu\text{m/m}$.当硅灰掺量由5%增加至10%,其168 h龄期时的自收缩值增加19.8%;当硅灰掺量由10%增加至15%,168 h龄期时的自收缩值则会迅速增加至85.9%,当硅灰掺量超过10%时,会引起自收缩值的陡增.从图3(b)可以看出,P0.4SF5、P0.4SF10试样在开始测量时出现了一定程度的膨胀,而P0.4SF15试样则保持较大的收缩速率.72 h以后,3组试样自收缩速率相近,96 h~150 h龄期内,自收缩速率存在一个缓慢增加的阶段.

反应放热使得试样体积膨胀,但对于P0.4SF15试样来说,水化时增加的毛细管张力对自收缩的影响更大,因而P0.4SF5、P0.4SF10试样与P0.4SF15试样开始时的收缩行为不一致.当水化反应完全受扩散控制时,水化产物的增加使孔径进一步细化,此时硅灰掺量对浆体内部孔径的细化作用并没有早期表现得明显,而是随着水化时间的增加而降低.在水化后期,水化反应速率低,且具有一定的强度,硅灰掺量对试样自收缩的影响主要体现在前期.由于硅灰粒径小,活性高,当其发生火山灰反应时,浆体内部孔结构得到进一步细化^[14],与96 h~150 h时间段内3组试样自收缩速率缓慢增加对应.

3.2.2 硅灰掺量对干缩的影响 将试块在标准条件下养护至24 h后拆模,测其干缩值并作其微分曲线,结果如图4所示.

从图4(a)可以看出,P0.4SF5、P0.4SF10、P0.4SF15试样168 h龄期时的干缩值分别为1 080 $\mu\text{m/m}$ 、1 248 $\mu\text{m/m}$ 、1 864 $\mu\text{m/m}$.当硅灰掺量由5%增加至10%,其168 h龄期时的干缩值增加15.5%;当硅灰掺量由10%增加至15%,168 h龄期时的干缩值则会迅速增加至47.9%.从图4(b)可以看出,当硅粉掺量达到15%时,干缩速率会大幅增加.

掺加硅粉在增加了试样失水时产生的毛细管张力的同时,也改变了浆体内部孔径大小、孔径曲折度等,降低了浆体失水速率^[15].随着硅灰掺量的增加,试样失水时引起毛细管张力的增加作为影响干缩值的主导因素逐渐凸显出来,P0.4SF15试样干缩值相较于P0.4SF10试样增加了47.9%.对于自收缩试样,硅灰掺量对浆体孔径的细化作用明显,而对浆体自干燥作用影响不大,因而掺加硅灰对试样自收缩影响程度高于干缩.根据图3(a)、

图4(a)可计算出5%、10%、15%硅灰掺量试样168 h龄期时自收缩与干缩比值分别为9.38%、9.76%、12.06%,随着硅灰掺量增加,自收缩与干缩比值也在增加,这也从侧面说明了相对于干缩,试样自收缩增长对硅灰掺量表现得更为敏感。

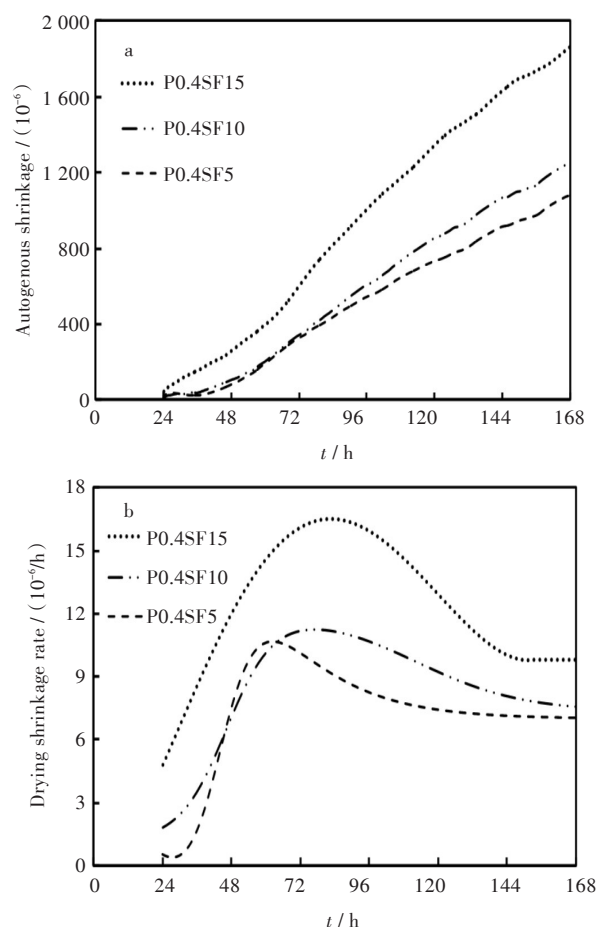


图4 试样在24 h~168 h内(a)干收缩曲线和(b)干收缩速率变化曲线

Fig. 4 Curves of (a) drying shrinkage and (b) drying shrinkage rate from 24 h to 168 h

4 结 语

1)增加硅灰掺量,使得浆体内部平均孔径变小,试样的自收缩和干缩值随之增加。

2)从终凝至24 h龄期内,试样自干燥作用和向环境中散失水份最为显著,收缩主要发生在24 h龄期内,5%、10%、15%硅灰掺量的试样24 h自收缩值达到168 h收缩的34.5%、57.1%、65.8%,24 h干缩值达到168 h干缩值的66.7%、71.1%、75.8%。

3)对于24 h龄期拆模的试样,硅灰掺量从10%增加到15%时,其168 h龄期时的自收缩值则会增加85.9%,干缩值会增加47.9%,硅灰掺量超

过10%时,硅灰掺量的增加会引起收缩值的陡增;硅灰发生二次反应时,会使试样自收缩速率增加。

4)终凝拆模的试样,168 h龄期时5%、10%、15%硅灰掺量试样自收缩与干缩比值分别为5.1%、7.3%、8.9%;对于24 h拆模的试样,相应比值则为9.38%、9.76%、12.06%,自收缩与干缩比值随着硅灰掺量的增加而增加,相对于干缩,试样自收缩值对硅灰掺量表现得更为敏感。

参考文献:

- [1] XUAN D X, MOLENAAR A A A, HOUBEN L J M. Shrinkage cracking of cement treated demolition waste as a road base[J]. Journal of materials and structures, 2016, 49(1/2): 631-640.
- [2] HAO C W, DENG M, MO L U, et al. Surface modification of fly ashes with carbide slag and its effect on compressive strength and autogenous shrinkage of blended cement pastes[J]. Journal of Wuhan university of technology(materials science edition), 2012, 27(6): 1149-1153.
- [3] WANG H. Effects of specimen shape and size on water loss and drying shrinkage of cement-based materials[J]. Journal of Wuhan university of technology (materials science edition), 2013, 28(4): 733-740.
- [4] ALRIFAI A, AGGOUN S, KADRI E H, et al. Influence of aggregate skeleton on shrinkage properties: validation of the model developed by Le Roy for the case of self-compacting concrete [J]. Journal of materials and structures, 2011, 44(9): 1593-1607.
- [5] KATAOKA L T, MACHADO M A S, BITTENCOURT T N. Short-term experimental data of drying shrinkage of ground granulated blast-furnace slag cement concrete [J]. Journal of materials and structures, 2011, 44(3): 671-679.
- [6] 廖佳庆. 碱矿渣水泥与混凝土化学收缩和干缩行为研究[D]. 重庆:重庆大学, 2007.
- [7] LAND G, STEPHAN D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement [J]. Journal of materials science, 2012, 47(2): 1011-1017.
- [8] 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): 96-100.
- [9] 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): 96-100.
- [9] 魏小胜, 肖莲珍. 用电阻率法确定混凝土结构形成的 (下转第457页)