

文章编号:1007-9629(2011)06-0000-00

粉煤灰对水泥浆体自收缩和抗压强度的影响

郝成伟^{1,2}, 邓 敏¹, 莫立武¹, 刘开伟¹

(1. 南京工业大学 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009;

2. 皖西学院 建筑与土木工程系, 安徽 六安 237012)

摘要: 设计组装了水泥浆体自收缩测量装置,进行了不同粉煤灰掺量和水胶比的水泥浆体自收缩和抗压强度测试,采用压汞测孔仪(MIP)、扫描电镜(SEM)等测试技术研究了粉煤灰对水泥浆体孔结构、产物形貌等微观结构的影响,并对其影响机理进行了分析.结果表明:粉煤灰能够有效抑制水泥浆体的早期自收缩,在 7 d 前,其自收缩随着粉煤灰的掺量增加而减小;与纯硅酸盐水泥浆体相比,粉煤灰水泥浆体 7 d 后的抗压强度增幅较大,但自收缩增长速率也趋于增大;火山灰反应引起的孔径细化、水化产物结构致密是粉煤灰影响水泥浆体自收缩和抗压强度的根本原因.

关键词: 粉煤灰; 抗压强度; 火山灰反应; 孔结构

中图分类号:TQ172.1

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2011.06.000

Effect of Pulverized Fuel Ashes on Autogenous Shrinkage and Compressive Strength of Cement Pastes

HAO Cheng-wei^{1,2}, DENG Min¹, MO Li-wu¹, LIU Kai-wei¹

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Department of Architecture and Civil Engineering, West Anhui University, Lu'an 237012, China)

Abstract: Autogenous shrinkage of cement pastes with different contents of pulverized fuel ashes(PFA) and different water-to-binder ratio were measured by a shrinkage test device. Compressive strength of sealed cement paste were also measured. The influence of PFA on the pore structures and micrograph of hydration products were investigated through mercury intrusion porosimetry(MIP) and scanning electron microscopy(SEM), on which the influence mechanism was analyzed. Experimental results demonstrated that autogenous shrinkage of cement pastes decreased with the increased contents of PFA at early age (before 7 d), this may be ascribed to inhibition of PFA on the shrinkage. After 7 d, however, autogenous shrinkage of cement pastes containing PFA, as well as compressive strength of cement pastes, increased. This may be attributed to decrease of pore radius and densification of cement hydration products resulted from the pozzolanic reaction of fly ash.

Key words: pulverized fuel ash; compressive strength; pozzolanic reaction; pore structure

水泥浆体自收缩是恒温绝湿条件下,由于水泥的不断水化及矿物掺合料的二次水化作用,在水泥浆体内部产生一系列复杂的物理和化学变化,消耗毛细孔自由水,使内部相对湿度降低,从而使水泥浆

体在宏观上表现出的一种体积减小现象^[1-2]. 国内外研究^[3-4]表明,粉煤灰能够有效降低水泥浆体的自收缩.但是,Tangtermesikul 等^[5-7]研究发现,当粉煤灰平均粒径小于水泥平均粒径时,会引起水泥浆体较

收稿日期:2010-09-06; 修订日期:2010-10-18

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2009CB623105)

第一作者:郝成伟(1973—),男,安徽六安人,皖西学院副教授,南京工业大学博士生. E-mail:haw5958@163.com

通信作者:邓 敏(1965—),男,江西横峰人,南京工业大学教授,博士生导师,博士. E-mail:dengmin@njut.edu.cn

大的自收缩,其原因是粒径较小的粉煤灰颗粒会减小水泥颗粒间距,细化毛细孔,使毛细管张力增大,进而增大水泥浆体的自收缩. Li 等^[8]测试了复合水泥浆体 7,28 d 的孔结构,结果表明,自收缩主要与 5~50 nm 的孔径分布含量相关,该孔径分布含量越高,相应的毛细管张力就越大,产生的自收缩也越大. Meddah 等^[9]对水胶比¹⁾为 0.30,0.35,掺硅灰或硅灰与粉煤灰混凝土 1,3,7 d 的 MIP 测试结果表明,自收缩主要与小于 50 nm 的孔径分布含量有关.

本文采用自行组装设计的水泥浆体自收缩测量装置,对不同粉煤灰掺量和不同水胶比的水泥浆体自收缩及其密封条件下的抗压强度进行了测试,利用 MIP 和 SEM 等测试技术对水泥浆体孔结构和水化产物形貌进行了分析,以揭示粉煤灰对水泥浆体自收缩和抗压强度的作用机理.

1 试验

1.1 原材料和配合比

水泥为泰州杨湾海螺水泥厂生产的 P·Ⅱ 52.5 水泥(C),密度为 3.12 g/cm³,Blaine 比表面积为 367 m²/kg,28 d 抗折、抗压强度分别为 9.1,57.5 MPa. 粉煤灰为南京华能电厂Ⅰ级粉煤灰(PFA),密度为 2.21 g/cm³,需水量为¹⁾ 93%,45 μm 方孔筛筛余量为 11.3%. 水泥和粉煤灰的化学组成见表 1,激光粒度测试结果见图 1.

表 1 水泥和粉煤灰的化学组成

Table 1 Chemical compositions (by mass) of cement and PFA %										
Material	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	IL	
Cement	1.86	21.04	4.08	3.71	64.54	1.68	0.53	0.11	2.13	
PFA	0.58	54.70	5.24	28.98	4.48	1.23	1.65	0.45	2.24	

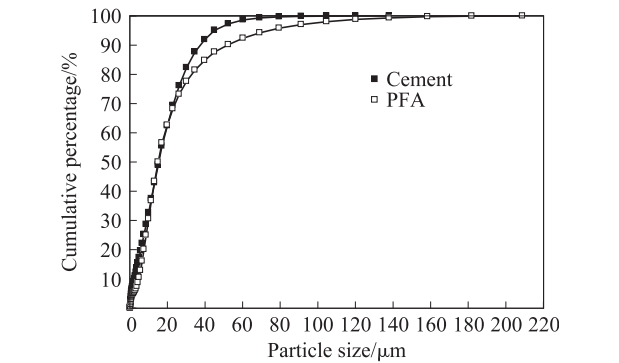


图 1 水泥和粉煤灰的粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution curves of cement and PFA

试验配合比分为 2 组:一组将水胶比固定为 0.28,粉煤灰掺量分别为 0,15%,30%,45%;另一组将粉煤灰掺量固定为 30%,水胶比分别为 0.25,0.28,0.31.

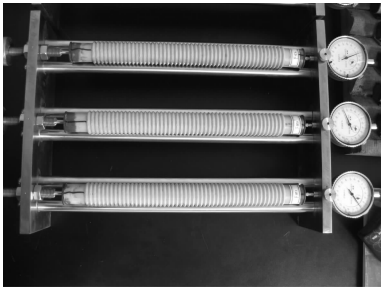


图 2 水泥浆体自收缩测量装置

Fig. 2 Sketch of autogenous shrinkage test

1.2 试验方法

水泥浆体自收缩测量装置见图 2,它由 6 根水平放置的镀铬不锈钢支架组成,支架一端固定 3 个千分表(量程为 0~5 mm,精度为 0.001 mm),另一端安装 3 个可滑动的调节螺栓.

自收缩测试模具采用 φ25×300 mm 的塑料波纹管,两端用硬塑料塞密封.试件有效长度为 250 mm,每个配合比成型 3 根试件,在(20±2)℃的养护室中养护.以初凝时试件的长度为基准长度,早期每隔 0.5 h 测量 1 次,后期适当延长测量时间间隔,自收缩率取 3 根试件的平均值.

抗压强度测试模具为 20 mm×20 mm×20 mm,成型后立即用 PE 保鲜膜覆盖,标准养护 24 h 拆模,再用 PE 保鲜膜包裹并用胶带密封,置于自收缩养护实验室进行养护,在不同龄期取出进行抗压强度测试.

选取相应龄期试件取样,用无水乙醇浸泡、中止水化后,在 60℃真空干燥下烘干至恒重,分别采用 MIP 和 SEM 观察水泥浆体孔结构和水化产物形貌.

2 试验结果与分析

2.1 粉煤灰掺量和水胶比对水泥浆体自收缩的影响

图 3 为不同粉煤灰掺量和不同水胶比的粉煤灰水泥浆体自收缩随龄期变化的发展曲线.由图 3 可见,水泥浆体早期自收缩随着粉煤灰掺量增加而趋于减小,当粉煤灰掺量为 15%,30%,45%时,水泥浆体 1 d 的自收缩分别减小了 27%,52%,84%,3 d

1)本文涉及的需水量、筛余量、掺量、水胶比除特别注明外均为质量分数或质量比.

分别减小了 36%,56%,82%。粉煤灰掺量相同时,水胶比越小,水泥浆体早期自收缩越大,水胶比为 0.28,0.31 的水泥浆体与水胶比为 0.25 的水泥浆体相比,1 d 的自收缩分别减小了 17%,34%,3 d 分别减小了 14%,41%。掺粉煤灰的水泥浆体,其 7 d 前的自收缩发展速率明显小于纯硅酸盐水泥浆体,而 7 d 后其自收缩发展速率趋于增大。这是因为随

着水化时间的增加,粉煤灰与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等发生火山灰反应,不断消耗水泥浆体内部水分,相对湿度降低,自收缩不断增加^[10-11]。90 d 后,不同粉煤灰掺量的水泥浆体,其自收缩发展速率趋于平缓,其原因可能是后期粉煤灰水泥浆体的内部结构趋于稳定,抵抗自收缩的力增加。由此可见,水泥浆体自收缩发展主要集中于 90 d 龄期之前,后期趋于稳定。

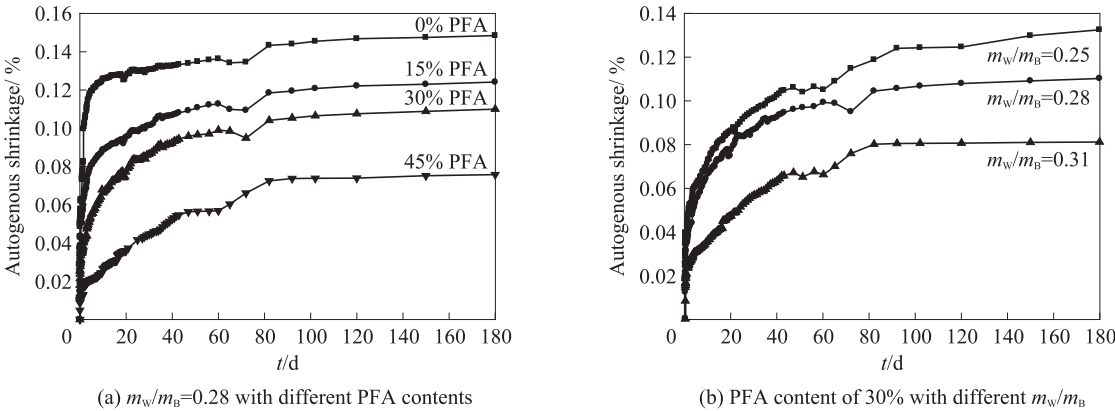


图 3 粉煤灰掺量和水胶比对水泥浆体自收缩的影响
Fig. 3 Effect of PFA content and water-to-binder ratio on the autogenous shrinkage of cement pastes

2.2 粉煤灰掺量和水胶比对水泥浆体抗压强度的影响

图 4 为恒温绝湿条件下不同粉煤灰掺量和水胶比对水泥浆体抗压强度的影响。由图 4 可见,粉煤灰水泥浆体抗压强度随水胶比减小而增大,这与自收缩的发展规律相似。水泥浆体 7 d 前的抗压强度发

展较快,随着粉煤灰掺量的增加,其早期抗压强度逐渐减小,后期略有增加。其原因是粉煤灰等量取代水泥后,早龄期水泥浆体的水化产物减少,且有效水灰比增大,生成的水化产物颗粒相互胶结不够紧密,导致早龄期强度降低。在水化中后期,粉煤灰火山灰反应使浆体结构趋于致密,抗压强度逐渐增大^[12-14]。

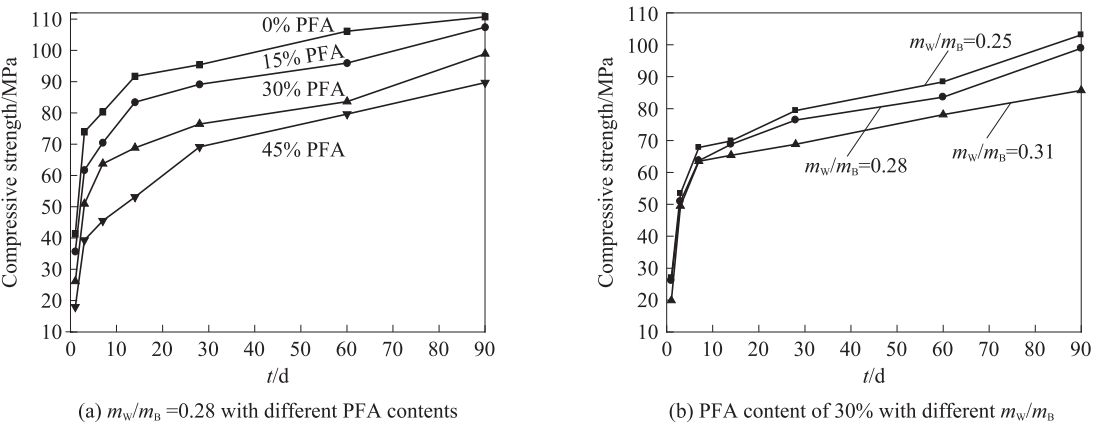


图 4 粉煤灰掺量和水胶比对水泥浆体抗压强度的影响
Fig. 4 Effect of PFA content and water-to-binder ratio on the compressive strength of cement pastes

3 机理分析

3.1 孔隙直径与毛细管负压、相对湿度的关系

水泥基材料的孔结构对其强度和收缩变形性能具有决定性的影响。吴中伟等^[15-16]把水泥浆体孔径

对强度的影响划分为 4 个等级:小于 20 nm 为无害孔;20~50 nm 为少害孔;50~100 nm 为有害孔;大于 100 nm 为多害孔。Mehta 等^[17]认为,控制水泥浆体强度、渗透性和体积变化的是孔径分布而非孔隙率,大于 50 nm 的孔危害水泥浆体的强度和渗透性,

而小于 50 nm 的孔影响水泥浆体的收缩变形和徐变.水泥浆体自收缩不仅与水泥水化及火山灰反应消耗毛细管中的水分相关,还与水泥基材料内部的相对湿度变化有直接关系^[1].水泥浆体中的相对湿度与孔隙的弯液面半径的关系可由 Kelvin 公式(1)得出^[18]:

$$\ln RH = -2\gamma V_m / rRT$$

(1)

式中:RH 为相对湿度(%); γ 为水的表面张力(N/m),20℃水的表面张力为 72.75×10^{-3} N/m; V_m 为孔溶液摩尔体积(约为 18×10^{-6} m³/mol); R 为气体常数(8.314 J/mol·K); T 为绝对温度(K); r 为孔溶液的弯液面半径(m).

在密封养护条件下,随着水化的不断进行,水泥浆体中的水分逐渐由大孔向小孔减少,毛细管负压 σ_{cap} 不断增大,根据 Laplace 方程^[19], σ_{cap} 为:

$$\sigma_{cap} = 2\gamma \cos\theta / r$$

(2)

式中: θ 为接触角.

将式(1)和(2)联立,可得到相对湿度与毛细管负压之间的关系见式(3).经计算得到孔隙直径与毛细管负压和相对湿度的关系见图 6.

$$\sigma_{cap} = -RT \ln RH / V_m$$

(3)

由式(3)和图 6 可知,随着水分的蒸发或水泥水化的消耗,水泥浆体内部相对湿度不断减小,毛细管直径不断减小,毛细管负压不断增加.50 nm 孔径对

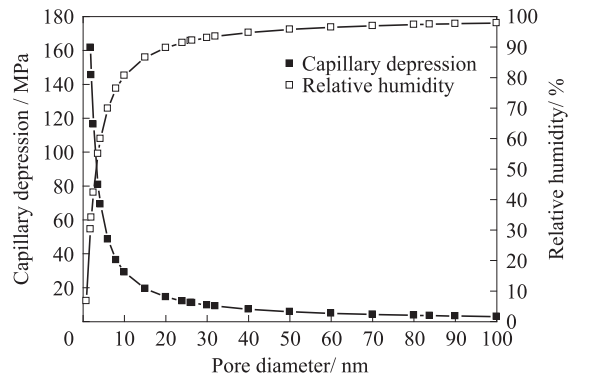


图 6 孔隙直径与毛细管负压和相对湿度的关系
Fig. 6 Relationships between pore diameter and capillary depression or relative humidity

应的毛细管负压和相对湿度分别为 5.8 MPa 和 96%,而在水泥水化早期,其内部相对湿度较高,变化也较快,与其他孔径的孔隙含量相比,50 nm 的孔隙含量随龄期变化显著,因此,按照 50 nm 的孔径范围进行划分,对分析水泥浆体自收缩和强度起着非常重要的作用.

3.2 粉煤灰对水泥浆体孔结构的影响

将水泥浆体孔隙直径划分为 6~10 nm 的凝胶孔及 10~50,50~500,>500 nm 的毛细孔 4 个范围,再将其不同龄期所占的百分含量分别与总孔隙率相乘,换算得到的孔隙率如表 2 所示.

表 2 粉煤灰水泥浆体的孔隙率
Table 2 Porosity of PFA-cement pastes

Sample	Age/d	Total porosity/%	Capillary porosity/%			Gel porosity/%
			>500 nm	50~500 nm	10~50 nm	6~10 nm
$w(\text{PFA})=0\%$	1	21.77	1.21	2.54	16.98	1.04
	3	16.65	1.59	1.55	12.50	1.01
	7	15.76	1.23	1.52	12.06	0.95
	28	13.72	0.91	0.84	11.19	0.78
	90	12.92	0.72	0.85	10.95	0.40
$w(\text{PFA})=30\%$	1	28.43	1.42	16.11	9.41	1.48
	3	19.80	1.48	6.37	10.40	1.55
	7	17.84	1.20	3.30	11.45	1.89
	28	16.46	1.11	1.64	11.74	1.97
	90	15.31	1.09	1.57	10.67	1.98

由表 2 可见,随着龄期的延长,掺与未掺粉煤灰的水泥浆体,其总孔隙率均逐渐下降,掺粉煤灰时,在不同龄期的 50~500 nm 孔隙率均比纯硅酸盐水泥浆体的孔隙率高,特别在 1 d 龄期,50~500 nm 的孔隙率约增加了 5.3 倍,其孔径范围所产生的毛细管负压较小,进而表现为早期抗压强度较小.纯硅酸

盐水泥浆体 10~50 nm 的毛细孔孔隙率比掺 30% 粉煤灰的水泥浆体大,特别是在 1 d 龄期内,10~50 nm 毛细孔孔隙率约为掺粉煤灰水泥浆体毛细孔孔隙率的 1.8 倍.由于粉煤灰水泥浆体在此孔径范围的孔隙率较小,相应产生的毛细管负压较小,导致水泥浆体的早期自收缩降低.纯硅酸盐水泥浆体 7 d

后 10~50 nm 的孔隙含量逐渐趋于稳定,自收缩变化趋于平缓。而 7 d 后粉煤灰对水泥浆体孔隙细化作用非常明显,这是由于部分粉煤灰颗粒与水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次火山灰反应,进一步生成 C-S-H 凝胶,填充了水泥水化产物间隙,孔隙孔径细化。虽然凝胶孔隙在水泥浆体内部产生的负压趋于增加,但在此范围内由相对湿度引起的自收缩可以忽略不计。因此,自收缩主要源自 10~50 nm 的孔隙水因水化反应消耗而产生的毛细管负压,减少 10~50 nm 的毛细孔孔隙含量能有效抑制粉煤灰水泥浆体的自收缩。在水化中后期,粉煤灰火山灰反应使凝胶孔隙孔径细化,50~500 nm 的孔隙率减少,10~50 nm 的毛细孔孔隙率增加,导致水泥浆体内部相对湿度降低,使其自收缩趋于增加。

3.3 粉煤灰水泥浆体的 SEM 形貌

利用 SEM 观察了水胶比为 0.28,粉煤灰掺量为 30%,龄期分别为 7,14,28,90 d 的水泥浆体水化产物形貌(见图 7)。由图 7 可见,7 d 时,粉煤灰颗粒表面出现刻蚀,有水化产物生成。这表明粉煤灰开始发生火山灰反应。14,28 d 时,参与水化反应的粉煤灰颗粒不断增多,90 d 时粉煤灰颗粒表面形成的水化产物非常明显,并与早期水泥水化产物连为一体。由于粉煤灰火山灰反应不断消耗水泥浆体内部的水分,使其相对湿度进一步降低,导致自收缩发展速率趋于增大。

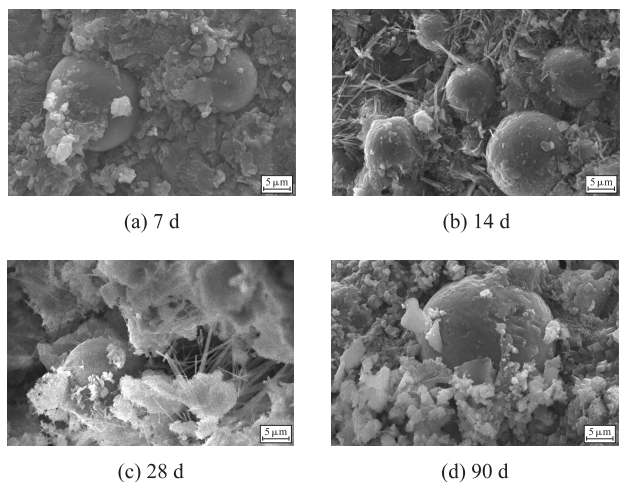


图 7 粉煤灰水泥浆体水化产物形貌(5 000×)

Fig. 7 SEM micrograph of hydration product of PFA-cement pastes

4 结论

(1)自行设计组装的自收缩测量装置,可以有效避免重力、温度变化以及模具的约束对于测试结果的影响,可以在水泥浆体成型后的特定环境、特定时间下进行准确测定。

间下进行准确测定。

(2)粉煤灰能有效抑制水泥浆体早期自收缩,改善早期抗裂性能,但使早期抗压强度较低;在水化中后期,粉煤灰的火山灰反应使水泥浆体孔径细化,结构致密,孔隙率降低,导致自收缩和抗压强度趋于增加。

参考文献:

- [1] JENSEN O M, HANSEN P F. Autogenous deformation and RH-change in perspective[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(12): 1859-1865.
- [2] 巴恒静, 高小建, 杨英姿. 高性能混凝土早期自收缩测试方法研究[J]. 工业建筑, 2003, 33(8): 1-4.
BA Heng-jing, GAO Xiao-jian, YANG Ying-zi. Research on measuring of autogenous shrinkage of high performance concrete at early age[J]. Industrial Construction, 2003, 33(8): 1-4. (in Chinese)
- [3] 安明喆, 朱金铨, 覃维祖. 高性能混凝土的自收缩问题[J]. 建筑材料学报, 2001, 4(2): 159-165.
AN Ming-zhe, ZHU Jin-quan, QIN Wei-zu. Autogenous shrinkage of high performance concrete[J]. Journal of Building Materials, 2001, 4(2): 159-165. (in Chinese)
- [4] 刘建忠, 孙伟, 缪昌文, 等. 矿物掺合料对低水胶比混凝土干缩和自收缩的影响[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2009, 39(3): 580-585.
LIU Jian-zhong, SUN Wei, Miao Chang-wen, et al. Effect of mineral admixtures on drying and autogenous shrinkage of concrete with low water-to-binder ratio[J]. Journal of Southeast University: Natural Science, 2009, 39(3): 580-585. (in Chinese)
- [5] TANGTERMSIRKUL S. Effect of chemical composition and particle size of fly ash on autogenous shrinkage of paste[C]// Proceedings of the International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete. Hiroshima: E & FN Spon, 1998: 175-186.
- [6] WANG K, SHAH S P, PHUAKSUK P. Plastic shrinkage cracking in concrete materials-influence of fly ash and fibers[J]. ACI Material Journal, 2001, 98(6): 458-464.
- [7] TERMKHAJORNKIT P, NAWA T, NAKAI M, et al. Effect of fly ash on autogenous shrinkage[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(3): 473-482.
- [8] LI Yue, BAO Jun-ling, GUO Yi-lin. The relationship between autogenous shrinkage and pore structure of cement paste with mineral admixtures[J]. Construction and Building Materials, 2010, (24)10: 1855-1860.
- [9] MEDDAH M S, TAGNIT-HAMOU A. Pore structure of concrete with mineral admixtures and Its effect on self-desiccation shrinkage[J]. ACI Materials Journal, 2009, 106(3): 241-250.
- [10] 李响, 阎培渝, 阿茹罕. 基于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量的复合胶凝材料中水泥水化程度的评定方法[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(10): 1597-1601.
LI Xiang, YAN Pei-yu, A Ru-han. Assessment method of hy-

dration degree of cement in complex binder based on the calcium hydroxide content[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2009,37(10):1597-1601. (in Chinese)

[11] 王培铭,丰曙霞,刘贤萍. 水泥水化程度研究方法及其进展[J]. 建筑材料学报,2005,8(6):646-651.

WANG Pei-ming, FENG Shu-xia, LIU Xian-ping. Research approaches of cement hydration degree and their development[J]. Journal of Building Materials, 2005, 8(6): 646-651. (in Chinese)

[12] 施惠生,方泽锋. 粉煤灰对水泥浆体早期水化和孔结构的影响[J]. 硅酸盐学报,2004,32(1):95-98.

SHI Hui-sheng, PFANG Ze-feng. Influence of fly ash on early hydration and pore structure of cement pastes[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(1): 95-98. (in Chinese)

[13] MOUNANGA P, KHELIDJ A, LOKIILI A, et al. Predicting $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(2): 255-265.

[14] LAM L, WONG Y L, POON C S. Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash cement systems[J]. Cement and Concrete Research 2000, 30(5): 747-756.

[15] 吴中伟,廉慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京:中国铁道出版社, 1999:42-44.

WU Zhong-wei, LIAN Hui-zhen. High-performance concrete [M]. Beijing, China Railway Press, 1999: 42-44. (in Chinese)

[16] 廉慧珍,童良,陈恩义. 建筑材料物相研究基础[M]. 北京:清华大学出版社,1996:106-108.

LIAN Hui-zhen, TONG Liang, CHEN En-yi. Foundation phase of construction materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1996: 106-108. (in Chinese)

[17] MEHTA P K, MONTEIRO P J M. Concrete: microstructure, properties and materials[M]. New York: McGraw-Hill, 2006: 30-32.

[18] POWERS T C. Absorption of water by Portland cement paste during the hardening process[J]. Industrial and Engineering Chemistry. 1935, 27(7): 790-794.

[19] DALE P B, JENSEN O M, HANSEN K K, et al. Influence of cement particle-size distribution on early age autogenous strains and stresses in cement-based materials[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(1): 129-135.