

文章编号:1007-9629(2021)03-0447-07

# 水泥-石灰石粉浆体结构建立与颗粒间作用力的关系

肖佳<sup>1</sup>, 韩凯东<sup>1</sup>, 左胜浩<sup>1</sup>, 张泽的<sup>1</sup>, 田承宇<sup>2</sup>

(1. 中南大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410075; 2. 中国水利水电第八工程局有限公司, 湖南 长沙 410004)

**摘要:** 用静态屈服应力表征了水泥-石灰石粉浆体的结构建立速率, 探究了颗粒间作用力与结构建立的关系。结果表明: 石灰石粉减小了水泥浆体的初始结构建立速率, 且其随石灰石粉的总表面积增加而降低, 随平均颗粒间距减小而增加; 静电力随石灰石粉的总表面积减小与颗粒的 Zeta 电位增大而增大, 范德华力、酸碱作用力与 EDLVO 作用力随石灰石粉的总表面积增加而减小; 总 EDLVO 作用力与最大颗粒间作用力与水泥-石灰石粉浆体的初始结构建立速率呈良好的正相关性。

**关键词:** 石灰石粉; 结构建立; 颗粒间距; 颗粒间作用力

**中图分类号:** TU528.01

**文献标志码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1007-9629.2021.03.001

## Relationship between Structural Build-up and Interparticle Forces of Cement-Ground Limestone Pastes

XIAO Jia<sup>1</sup>, HAN Kaidong<sup>1</sup>, ZUO Shenghao<sup>1</sup>, ZHANG Zedi<sup>1</sup>, TIAN Chengyu<sup>2</sup>

(1. School of Civil Engineering, Central South University, Changsha 410075, China;

2. China Hydropower Engineering Bureau 8 Co., Ltd., Changsha 410004, China)

**Abstract:** The static yield stress was used to characterize the structural build-up rate, and the relationship between interparticle forces and structural build-up was investigated. The results show that the initial structural build-up rate of cement decreases when the ground limestone is added, which decreases with the increase of total surface area of ground limestone and increases with the decrease of particle spacing. The smaller the total surface area is and the larger the Zeta potential of particles is, the greater the electrostatic force is. The Van Der Waals force, acid-base force and EDLVO force decrease with increasing total surface area of ground limestone. The total EDLVO force and maximum interparticle force have a good positive correlation with the initial structural build-up rate of cement-ground limestone pastes.

**Key words:** ground limestone; structural build-up; particle spacing; interparticle force

混凝土的结构建立是一个随时间变化的现象, 体现在表观流变特性的增长速率, 如随时间变化的静态屈服应力和储存模量等<sup>[1]</sup>。高结构建立速率有利于混凝土的稳定性和保形能力, 然而, 在混凝土多层浇筑应用中, 高结构建立速率会降低混凝土的层间结合强度<sup>[2]</sup>。因此, 结构建立速率的调控至关重要。

石灰石粉对水泥浆体结构建立的影响, 主要体

现在分散相体积分数的变化, 实质上源于颗粒间作用力的改变<sup>[3]</sup>。现有研究通常将石灰石粉的掺量与细度作为研究变量, 但石灰石粉的粒径为连续分布, 掺量与细度难以反映其颗粒特性。此外, 文献<sup>[4]</sup>认为粒径分布变化时, 颗粒表面间距的分布也会随之改变。径向分布函数和配位数等<sup>[5]</sup>可以用来定量描述体系微观结构随粒径分布的变化情况, 但不能定量描述颗粒表面间距与粒径分布之间的关系。

收稿日期: 2019-11-26; 修订日期: 2020-03-11

基金项目: 中南大学研究生科研创新项目(2020zzts625)

第一作者: 肖佳(1964—), 女, 湖南衡阳人, 中南大学教授, 博士生导师, 博士。E-mail: jiaxiaog2007@163.com

Torquato<sup>[6]</sup>给出的最邻近函数关系获得了邻近粒子表面最近间距的分布信息,为颗粒表面间距和颗粒间作用力的定量研究提供了思路. Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO)理论基于线性化的 Poisson-Boltzmann 方程,描述胶体粒子之间的范德华力和静电力之间的竞争关系. Van Oss<sup>[7]</sup>提出了考虑胶体粒子界面能极性部分的 EDLVO(extended DLVO)理论,认为2个非常接近的粒子表面会形成酸碱作用力. 近年来,DLVO 和 EDLVO 理论被广泛应用于水泥基材料的研究中. Lavergne 等<sup>[8]</sup>提出了基于 DLVO 理论的絮凝模型,研究了纳米二氧化硅在新拌水泥浆体中的稳定性. Wang 等<sup>[9]</sup>采用 EDLVO 理论阐明了石墨-水泥浆体流动性差的机理.

本文基于 EDLVO 理论和颗粒最邻近函数,探究了水泥-石灰石粉浆体结构建立与颗粒间作用力的关系,有助于推进石灰石粉在水泥基材料中作用机理的研究.

## 1 试验

### 1.1 原材料与配合比

水泥(C)采用 P·I 42.5 拉法基瑞安基准水泥,比表面积为 347.0 m<sup>2</sup>/kg,密度为 3.15 g/cm<sup>3</sup>;石灰石粉(L)产自湖北荆门, CaCO<sub>3</sub> 含量<sup>1)</sup>为 99%,密度为 2.70 g/cm<sup>3</sup>,将其分别磨至比表面积 411.1、608.3、1 213.9 m<sup>2</sup>/kg,并依次记为 L I、L II、L III;拌和用水(W)为自来水. 水泥-石灰石粉浆体的水胶比为 0.45,其配合比见表 1.

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 静态屈服应力测试

按表 1 配合比制备水泥-石灰石粉浆体,将浆体置于净浆搅拌机中慢搅 60 s 后暂停 30 s,接着快搅 120 s,然后慢搅 60 s,再在 60 s 内将浆体装入流变仪内,静置 270 s 后开始测试,每 10 min 测试 1 次浆

表 1 水泥-石灰石粉浆体的配合比  
Table 1 Mix proportions of cement-ground limestone pastes g

| Sample    | C   | L  | W  |
|-----------|-----|----|----|
| C0        | 200 | 0  | 90 |
| CL I 15   | 170 | 30 | 90 |
| CL I 30   | 140 | 60 | 90 |
| CL II 10  | 180 | 20 | 90 |
| CL II 20  | 160 | 40 | 90 |
| CL II 30  | 140 | 60 | 90 |
| CL III 10 | 180 | 20 | 90 |
| CL III 15 | 170 | 30 | 90 |

体的静态屈服应力,并以此来表征新拌浆体的结构建立速率. 以恒定剪切速率 0.02 s<sup>-1</sup>进行测试,每隔 1 s 取 4 个数据点,共记录 160 个数据点,每次测试完成后静置 560 s,120 min 后完成测试.

#### 1.2.2 Zeta 电位测试

采用美国 Colloidal Dynamics 公司的 Zetaprobe 电位仪测定水泥和石灰石粉颗粒表面的 Zeta 电位. 测试过程为:在盛有 320 g 水的烧杯中加入 60 g 水泥或石灰石粉,低速搅拌 2 min,接着高速搅拌 2 min,静置 6 min 后,将悬浮液倒入样品池中,测试其 20 min 时的 Zeta 电位<sup>[10]</sup>,结果见表 2.

#### 1.2.3 粉体表面张力测试

采用上海中晨数字技术设备有限公司的 JC2000C1 接触角测试仪,测试去离子水、甲酰胺和乙二醇在水泥和石灰石粉表面的接触角( $\theta$ ),并利用仪器自带软件进行表面张力计算,计算公式<sup>[11]</sup>见式(1). 水泥与石灰石粉接触角与表面张力结果见表 2.

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+}) \quad (1)$$

式中: $\gamma$ 为表面张力;下标 L 和 S 分别表示水和胶体颗粒; $\gamma^{LW}$ 为表面张力的 Lifshitzvander Waal 分量; $\gamma^+$ 、 $\gamma^-$ 分别为表面张力的 Lewis 酸、碱分量.

表 2 水泥与石灰石粉接触角、表面张力与 Zeta 电位  
Table 2 Contact angle, surface tension and Zeta potential of cement and ground limestone particles

| Material | $\theta/(^{\circ})$ |        |                 | $\gamma^{LW}/(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$ | $\gamma^+ /(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$ | $\gamma^- /(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$ | Zeta potential/mV |
|----------|---------------------|--------|-----------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------|
|          | Formamide           | Glycol | Deionized water |                                               |                                             |                                             |                   |
| C        | 35.86               | 26.18  | 50.76           | 40.18                                         | 1.53                                        | 27.01                                       | 8.07              |
| L I      | 53.92               | 38.51  | 70.20           | 25.34                                         | 1.23                                        | 25.12                                       | 21.49             |
| L II     | 54.50               | 34.84  | 67.60           | 26.03                                         | 1.24                                        | 25.28                                       | 23.14             |
| L III    | 54.45               | 36.43  | 65.52           | 25.64                                         | 1.22                                        | 25.65                                       | 25.71             |

1)文中涉及的含量、水胶比等除特殊说明外均为质量分数或质量比.

### 1.2.4 离子浓度测试

采用德国斯派克分析仪器公司的 Spectro Blue Sop 等离子光谱仪,测定水泥-石灰石粉浆体离心液的 K、Ca、Na 和 S 元素浓度,由此计算  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、

$Na^+$  和  $SO_4^{2-}$  浓度;用 pH 计测定离心液的 pH 值,由此计算  $OH^-$  浓度.水泥-石灰石粉浆体液相离子浓度  $c$ 、pH 值见表 3.

表3 水泥-石灰石粉浆体液相离子浓度、pH 值及参数计算结果

Table 3 Ionic concentration, pH value in liquid phase and parameter calculation results of cement-limestone ground paste

| Sample    | $c/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$ |         |        |             |         | pH<br>value | $\kappa^{-1} \times 10^{10}/\text{m}$ | $S_{LP}/\text{m}^2$ | $d/\mu\text{m}$ |
|-----------|---------------------------------------|---------|--------|-------------|---------|-------------|---------------------------------------|---------------------|-----------------|
|           | $Ca^{2+}$                             | $K^+$   | $Na^+$ | $SO_4^{2-}$ | $OH^-$  |             |                                       |                     |                 |
| C0        | 13.624                                | 125.812 | 17.539 | 43.455      | 79.577  | 12.90       | 4.568                                 | 0                   | 1.189           |
| CL I 15   | 18.783                                | 93.846  | 27.494 | 47.986      | 43.597  | 12.73       | 4.615                                 | 12.33               | 1.162           |
| CL I 30   | 27.533                                | 92.558  | 27.041 | 49.542      | 43.657  | 12.74       | 4.422                                 | 24.66               | 1.137           |
| CL II 10  | 16.759                                | 136.266 | 19.108 | 45.792      | 67.769  | 12.83       | 4.460                                 | 12.17               | 1.116           |
| CL II 20  | 14.376                                | 101.829 | 14.222 | 34.208      | 79.012  | 12.90       | 4.917                                 | 24.33               | 1.051           |
| CL II 30  | 15.718                                | 99.020  | 14.572 | 33.244      | 64.762  | 12.81       | 5.016                                 | 36.50               | 0.993           |
| CL III 10 | 19.662                                | 140.211 | 19.437 | 54.593      | 75.809  | 12.88       | 4.205                                 | 24.28               | 0.972           |
| CL III 15 | 20.065                                | 117.498 | 16.675 | 48.696      | 107.335 | 13.03       | 4.269                                 | 36.42               | 0.902           |

### 1.3 平均颗粒间距与总表面积的计算

水泥-石灰石粉浆体的平均颗粒间距  $d$  的计算公式见式(2)~(4)<sup>[12]</sup>,石灰石粉的总表面积  $S_{LP}$  计算公式见式(5), $d$ 、 $S_{LP}$  的计算结果见表 3.

$$\varphi = \frac{V_C + V_L}{V_C + V_L + V_W} \quad (2)$$

$$\varphi_m = 1 - 0.45 \left( \frac{r_{\min}}{r_{\max}} \right)^{0.19} \quad (3)$$

$$d = \frac{6}{S \times \rho} \left[ \left( \frac{\varphi}{\varphi_m} \right)^{-\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (4)$$

$$S_{LP} = M_L S_L \quad (5)$$

式中: $\varphi$  为水泥-石灰石粉浆体中固体体积分数; $V_C$ 、 $V_L$ 、 $V_W$  分别为水泥、石灰石粉、水的体积; $\varphi_m$  为固体的最大堆积分数; $r_{\min}$ 、 $r_{\max}$  分别为筛余量 10%、90% 的筛孔尺寸; $S$ 、 $\rho$  分别为水泥-石灰石粉混合料的比表面积和密度; $M_L$ 、 $S_L$  分别石灰石粉的质量和比表面积.

## 2 结果与讨论

### 2.1 水泥-石灰石粉浆体的结构建立

在极低的恒定剪切速率下对试样进行剪切,得到流动前的应力峰值,将其作为水泥-石灰石粉浆体的静态屈服应力( $\tau$ ).利用静态屈服应力随静置时间的变化规律来表征水泥基材料早期的结构建立速率.一般认为,该方法对浆体的扰动较小,浆体微观结构可保持在相对完整的状态<sup>[1]</sup>.

Perrot 等<sup>[13]</sup>在 Roussel 模型的基础上提出了指数增长模型 Perrot 模型(见式(6)),该模型与水

泥水化造成的静态屈服应力非线性增长趋势相吻合.对式(6)进行求导,得到静态屈服应力随静置时间的增长速率模型(见式(7)),并将其作为结构建立速率( $\tau'$ ).

$$\tau = \tau_0 + A_{\text{thix}} t_c (e^{t/t_c} - 1) \quad (6)$$

$$\tau' = A_{\text{thix}} e^{t/t_c} \quad (7)$$

式中: $\tau_0$  为静置时间为 0 min 时的屈服应力,Pa; $A_{\text{thix}}$  为结构建立参数,Pa/min; $t$  为静置时间,min; $t_c$  为特征时间,min.

图 1 为水泥-石灰石粉浆体静态屈服应力随静置时间的增长曲线.由图 1 可见:水泥净浆及水泥-石灰石粉浆体的静态屈服应力均随静置时间呈指数增长规律;当水泥-石灰石粉的平均颗粒间距相近(相差 $\leq 5\%$ )时,其浆体的静态屈服应力随石灰石粉的总表面积增加而降低;当石灰石粉的总表面积相近(相差 $\leq 0.5\%$ )时,水泥-石灰石浆体的静态屈服应力随其平均颗粒间距减小而增大.基于 Perrot 模型对图 1 中水泥-石灰石粉浆体的静态屈服应力随静置时间的增长曲线进行拟合,得到  $A_{\text{thix}}$  与  $t_c$ ,结果见表 4.由式(7)可知,浆体的结构建立速率随静置时间呈指数增长规律,且其与参数  $A_{\text{thix}}$  及  $t_c^{-1}$  有关.特别地,当  $t=0$  min 时,结构建立速率等于结构建立参数  $A_{\text{thix}}$ ,即浆体的初始结构建立速率  $\tau'_0 = A_{\text{thix}}$ .由表 4 可见:石灰石粉减小了浆体的初始结构建立速率,平均颗粒间距相近时, $A_{\text{thix}}$  随石灰石粉的总表面积增大而降低;石灰石粉的总表面积相近时, $A_{\text{thix}}$  随平均颗粒间距降低而增大.

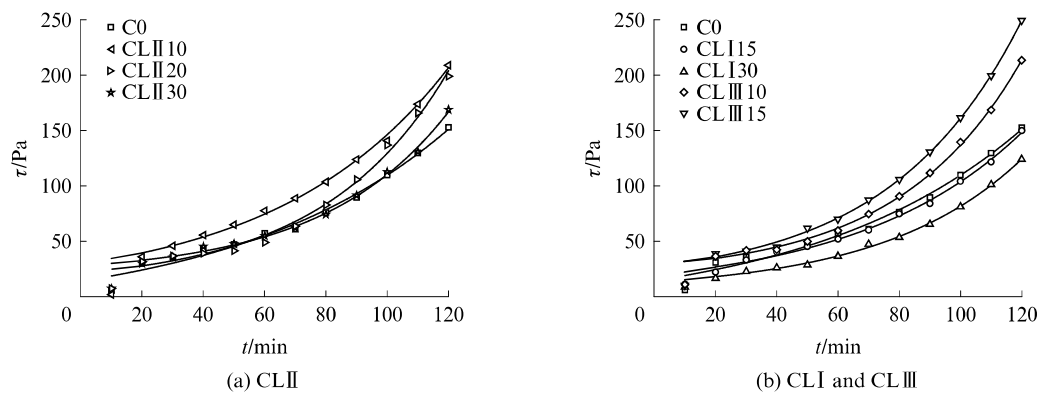


图 1 水泥-石灰石粉浆体静态屈服应力随静置时间的增长曲线

Fig.1 Static yield stress growth curves of cement-ground limestone pastes with rest time

表 4 Perrot 模型拟合结果

Table 4 Fitting results of Perrot model

| Sample    | Fitting equation                          | $A_{thix}/(\text{Pa} \cdot \text{min}^{-1})$ | $t_c/\text{min}$ |
|-----------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------|
| C0        | $\tau=20.509\,0+43.460[\exp(t/74.863)-1]$ | 0.512                                        | 86.863           |
| CL I 15   | $\tau=19.931\,7+15.889[\exp(t/54.372)-1]$ | 0.292                                        | 54.372           |
| CL I 30   | $\tau=13.447\,3+8.508[\exp(t/45.430)-1]$  | 0.197                                        | 45.430           |
| CL II 10  | $\tau=29.787\,2+23.510[\exp(t/55.988)-1]$ | 0.420                                        | 73.150           |
| CL II 20  | $\tau=21.778\,6+10.305[\exp(t/40.981)-1]$ | 0.252                                        | 46.676           |
| CL II 30  | $\tau=28.400\,3+7.897[\exp(t/41.085)-1]$  | 0.192                                        | 36.961           |
| CL III 10 | $\tau=27.431\,5+14.316[\exp(t/42.763)-1]$ | 0.334                                        | 48.938           |
| CL III 15 | $\tau=28.413\,0+10.631[\exp(t/39.863)-1]$ | 0.267                                        | 45.991           |

图 2 为水泥-石灰石粉浆体结构建立速率随静置时间的增长曲线. 由图 2 可见:随着静置时间的延长,石灰石粉对水泥浆体结构建立速率的影响表现为先抑制后促进的作用(水泥-石灰石粉浆体的  $\tau'$  小于 C0 浆体时为抑制作用,反之为促进作用). 本文将石灰石粉对水泥浆体结构建立速率的影响由抑制转变为促进的时间点,即图 2 中各浆体曲线与 C0 曲线的交点,定义为石灰石粉的促进时刻,且其值越大时,说明石灰石粉对水泥浆体结构建立的抑制作用

时间越长. 由图 2 还可见:平均颗粒间距相近时,石灰石粉的促进时刻随石灰石粉的总表面积增加而增加;石灰石粉的总表面积相近时,石灰石粉的促进时刻随平均颗粒间距减小而减小;当石灰石粉的总表面积之差约为  $12.20\text{ m}^2$  时,CL I 15 和 CL I 30 促进时刻相差 6 min,CL II 10 与 CL II 20 相差 30 min,CL II 30 与 CL III 10 相差 46 min,即两体系的石灰石粉的总表面积之差相等时,平均颗粒间距越小,促进时刻差值越大;当平均颗粒间距之差都约为  $0.08\text{ }\mu\text{m}$

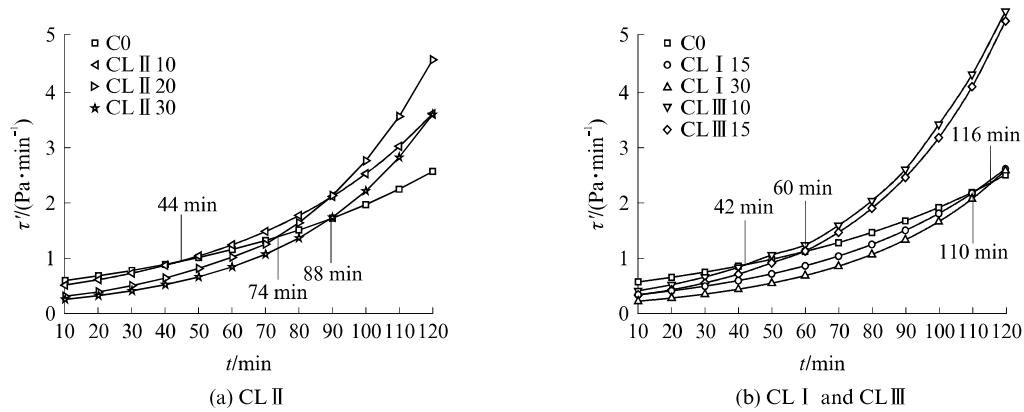


图 2 水泥-石灰石粉浆体结构建立速率随静置时间的增长曲线

Fig.2 Rate of structural build-up growth curves of cement-ground limestone pastes with rest time

时,CLⅠ15和CLⅡ10促进时刻相差66 min,CLⅢ30与CLⅡ20促进时刻相差42 min,CLⅡ30与CLⅢ15相差28 min,即两体系的平均颗粒间距之差相等时,石灰石粉的总表面积相差越大,两体系的促进时刻差值越小。

## 2.2 颗粒间作用力随颗粒表面间距的变化规律

基于EDLVO理论<sup>[9,13]</sup>,水泥-石灰石粉浆体颗粒间作用力 $F$ 为:

$$\begin{cases} F_{\text{LW}} = \frac{A}{12h^2} \frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2} \\ F_{\text{AB}} = \pi \frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2} \Delta G_{\text{v}_0}^{\text{AB}} \exp\left(-\frac{h}{\lambda_{\text{AB}}}\right) \\ F_{\text{EL}} = \frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2} \frac{\pi \epsilon_0 \epsilon_r \kappa \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-2\kappa h)} \times \\ [2\Psi_1 \Psi_2 - (\Psi_1^2 + \Psi_2^2) \exp(-\kappa h)] \\ F_{\text{EDLVO}} = F_{\text{LW}} + F_{\text{AB}} + F_{\text{EL}} \end{cases} \quad (8)$$

式中: $F_{\text{LW}}$ 、 $F_{\text{AB}}$ 、 $F_{\text{EL}}$ 分别为范德华力、酸碱作用力(A-B作用力)、静电力; $N$ ;  $A$ 为Hamaker常数<sup>[14]</sup>, $J$ ;  $h$ 为颗粒表面间距, $m$ ;  $D_1$ 、 $D_2$ 为2种颗粒直径,

$m$ ;  $D_1 D_2 / (D_1 + D_2)$ 为两颗粒的等效直径;  $\Delta G_{\text{v}_0}^{\text{AB}}$ 为介质中2个颗粒交界面上单位面积的酸碱自由能,  $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ;  $\lambda_{\text{AB}}$ 为衰减长度,取0.6 nm;  $\epsilon_0$ 为真空绝对介电常数,其值为  $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}/(\text{V} \cdot \text{m})$ ;  $\epsilon_r$ 为分散介质的相对介电常数,水的相对介电常数为78.5;  $\Psi_1$ 、 $\Psi_2$ 是2种颗粒的表面电势,通常近似等价于颗粒的Zeta电位,  $\text{mV}$ ;  $\kappa^{-1}$ 为Debye长度,其值参考文献<sup>[15]</sup>进行计算(见表3);  $F_{\text{EDLVO}}$ 为总颗粒间作用力。

水泥-石灰石粉浆体颗粒间作用力随颗粒表面间距的变化规律见图3。由图3(a)、(b)可见:石灰石粉降低了水泥浆体中的范德华力与酸碱作用力;当石灰石粉的总表面积增加时,范德华力与酸碱作用力均随之减小,主要原因是水泥与石灰石粉颗粒间的范德华力与酸碱作用力比水泥颗粒间的作用力小很多,且石灰石粉的减小作用会随总表面积增加而增加。静电力主要与颗粒的Zeta电位及石灰石粉的总表面积有关。由图3(c)可见:石灰石粉的比表面

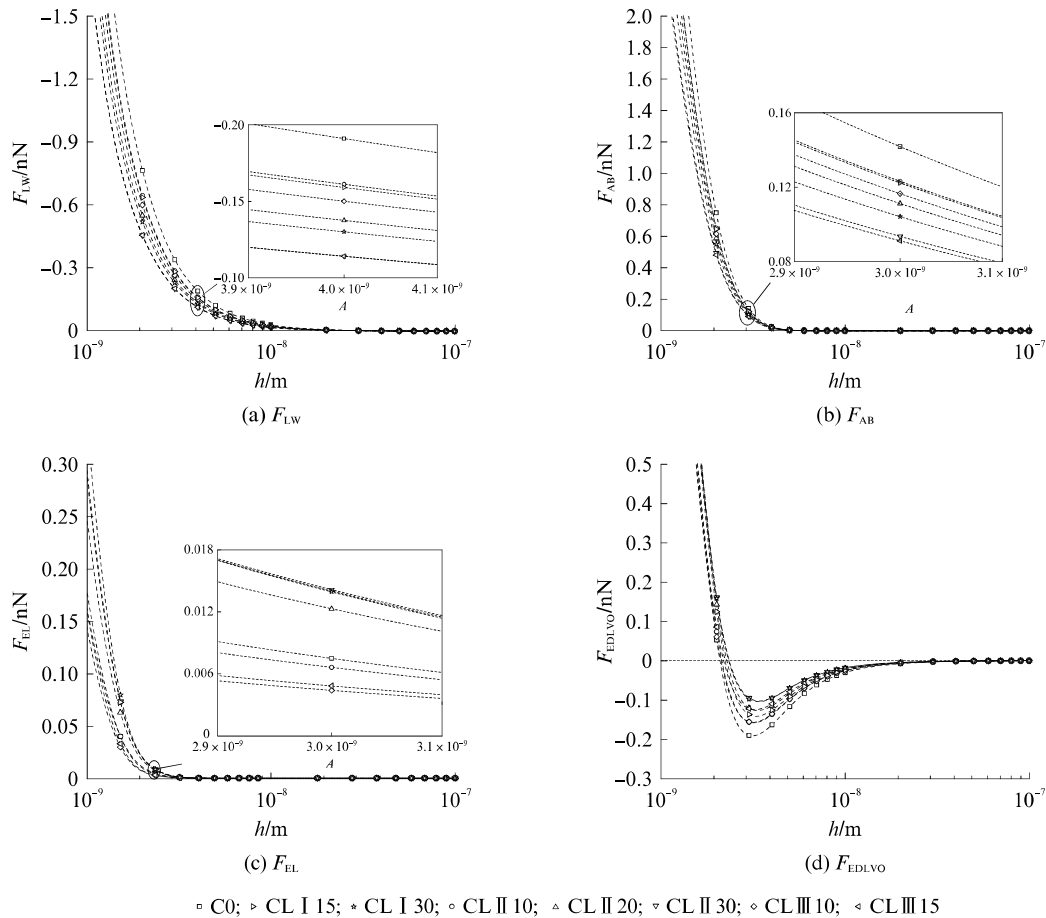


图3 水泥-石灰石粉浆体颗粒间作用力随颗粒表面间距的变化规律

Fig. 3 Variation of interaction force with separation distance in cement-ground limestone pastes

积增加时,两颗粒的等效直径越小,对静电力起减小作用;石灰石粉颗粒的 Zeta 电位比水泥大,对静电力起增大作用. 例如,当石灰石粉比表面积为  $608.3 \text{ m}^2/\text{kg}$  时,石灰石粉增大了水泥浆体中的静电力,这时石灰石粉的增大作用大于其减小作用. 颗粒的 Zeta 电位只影响静电力,而石灰石粉的总表面积则影响酸碱作用力、范德华力和静电力. 已有研究表明,静电力并不是影响总相互作用力的关键因素<sup>[16]</sup>. 由图 3(d)可见:石灰石粉的总表面积是影响 EDLVO 作用力随颗粒表面间距变化规律的最关键

因素;水泥-石灰石粉浆体的颗粒间作用力存在吸引力最大值,大致发生在颗粒表面间距为  $3 \text{ nm}$  左右.

### 2.3 颗粒间作用力与初始结构建立速率的关系

将颗粒表面间距为  $3 \text{ nm}$  时的作用力定义为最大颗粒间作用力  $F_{\max}$ ;定义平均颗粒间距处的作用力为平均颗粒间作用力  $F_{\text{av}}$ . 水泥-石灰石粉浆体颗粒间作用力与初始结构建立速率  $\tau_0$  的关系见图 4. 由图 4 可见:浆体的初始结构建立速率与最大颗粒间作用力呈线性正相关,而平均颗粒间作用力无法表征初始结构建立速率的变化规律.

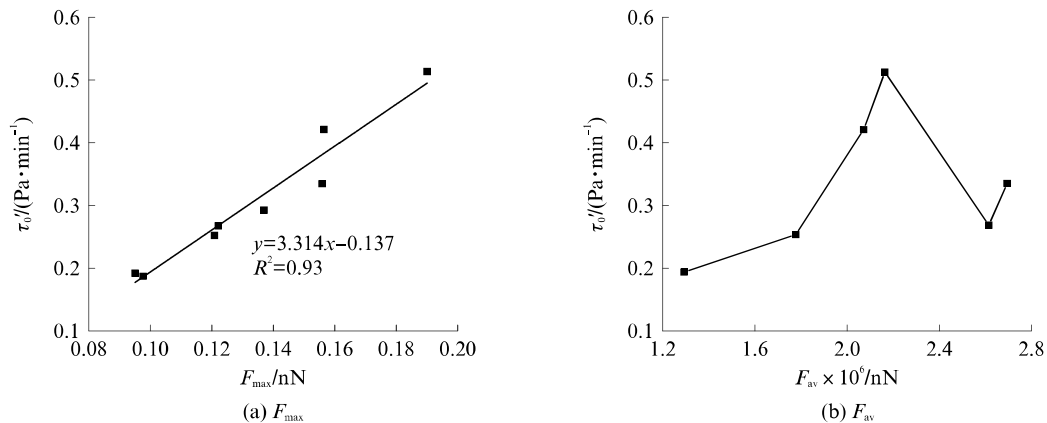


图 4 水泥-石灰石粉浆体颗粒间作用力与初始结构建立速率的关系  
Fig. 4 Relationship between interparticle forces and initial structural build-up

水泥-石灰石粉体系颗粒粒径分布较广,颗粒表面间距的分布范围较大,平均颗粒间距无法表征体系的实际颗粒间距,这就导致了用平均颗粒表面间距表征的平均颗粒作用力不准确. Torquato 提出了 4 种类型的最邻近函数<sup>[6]</sup>,本文使用的是半径为  $R$  的颗粒表面间距为  $h$  时的密度函数  $h_p(h+R)$ ,计算公式见式(9). 水泥-石灰石粉体系产生颗粒表面间距  $h$  的发生概率  $P(h)$  计算公式见式(10),水泥-石灰石粉浆体总 EDLVO 作用力( $F_{\text{T-EDLVO}}$ )的计算公式见式(11).

$$h_p(h+R) = \frac{2\varphi S}{D_N} \left[ 3a_0 \left( \frac{h+R}{D_N} \right)^2 + 2a_1 \left( \frac{h+R}{D_N} \right) + a_2 \right] \times \exp \left\{ -2\varphi S \left[ a_0 \frac{(h+R)^3 - R^3}{D_N^3} + a_1 \frac{(h+R)^2 - R^2}{D_N^2} + a_2 \frac{h}{D_N} \right] \right\} \quad (9)$$

$$P(h) = \int_{8 \times 10^{-10}}^{h_{\max}} \left( \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} h_p(h+R) f_N(R) dR \right) dh \quad (10)$$

$$F_{\text{T-EDLVO}} = \int_{P(h_{\min})}^{P(h_{\max})} F_{\text{EDLVO}} dP \quad (11)$$

式中: $D_N$  为颗粒的数量平均直径; $a_0$ 、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $S$  是  $\varphi$ 、 $D_N$  的函数,相关计算见文献[4]; $h_{\max}$  为颗粒表面间距的最大值; $R_{\max}$ 、 $R_{\min}$  分别为颗粒半径的最大值、最

小值; $f_N(R)$  为半径为  $R$  颗粒的体积分数.

图 5 为水泥-石灰石粉浆体总 EDLVO 作用力与初始结构建立速率的关系图. 由图 5 可见:水泥-石灰石粉浆体总 EDLVO 作用力与初始结构建立速率呈线性正相关,相关系数  $R^2$  为 0.91. 总 EDLVO 作用力既考虑了石灰石粉总表面积的影响,又考虑了颗粒表面间距的变化,可以综合表征水泥-石灰石粉浆体初始结构建立速率的变化规律.

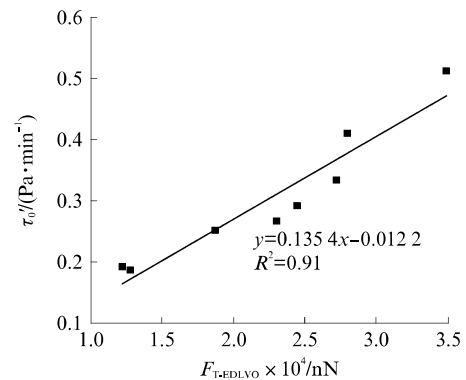


图 5 水泥-石灰石粉浆体的总 EDLVO 作用力与初始结构建立速率的关系

Fig. 5 Relationship between total EDLVO force and initial structural build-up

### 3 结论

(1)水泥-石灰石粉浆体的结构建立速率均随静置时间呈指数增长规律.石灰石粉减小了水泥浆体的初始结构建立速率,且随石灰石粉的总表面积增加而降低,随平均颗粒间距减小而增大.

(2)范德华力、酸碱作用力随石灰石粉的总表面积增加而减小,静电力随石灰石粉的总表面积减小与颗粒的 Zeta 电位增大而增大,EDLVO 作用力受石灰石粉的总表面积影响最大,随石灰石粉的总表面积增加而减小.

(3)最大颗粒间作用力和总 EDLVO 作用力均与浆体初始结构建立速率线性正相关,而平均颗粒间作用力无法表征水泥-石灰石粉浆体结构建立速率的变化规律.

#### 参考文献:

- [1] QIAN Y, KAWASHIMA S. Use of creep recovery protocol to measure static yield stress and structural rebuilding of fresh cement pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 90: 73-79.
- [2] ROUSSEL N, CUSSIGH F. Distinct-layer casting of SCC: The mechanical consequences of thixotropy[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(5): 624-632.
- [3] LECOYTE T, PERROT A. Non-linear modeling of yield stress increase due to SCC structural build-up at rest[J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 92: 92-97.
- [4] 陈惠苏, 孙伟, 周焱昌. 新拌水泥浆体中邻近胶凝材料粒子表面最近间距分布的解析解[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(1): 127-134.  
CHEN Huisu, SUN Wei, ZHOU Yanchang. Analytical solution of the nearest surface spacing between neighboring binder grains in fresh cement paste[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2007, 24(1): 127-134. (in Chinese)
- [5] YANG R Y, ZOU R P, YU A B. Computer simulation of the packing of fine particles[J]. *Physical Review E*, 2000, 62(3): 3900.
- [6] TORQUATO S. Random heterogeneous materials: Microstructure and macroscopic properties[J]. *Applied Mechanics Reviews*, 2002, 55(4): B62-B63.
- [7] VAN OSS C J. Acid-base interfacial interactions in aqueous media[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1993, 78: 1-49.
- [8] LAVERGNE F, BELHADI R, CARRIAT J, et al. Effect of nano-silica particles on the hydration, the rheology and the strength development of a blended cement paste[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 95: 42-55.
- [9] WANG D, WANG Q, HUANG Z. Investigation on the poor fluidity of electrically conductive cement-graphite paste: Experiment and simulation[J]. *Materials and Design*, 2019, 169: 107679.
- [10] ALONSO M M, PALACIOS M, PUERTAS F. Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 35(1): 151-162.
- [11] BESSAIES-BEY H, PALACIOS M, PUSTOVGAR E, et al. Non-adsorbing polymers and yield stress of cement paste: Effect of depletion forces[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 111: 209-217.
- [12] HU C, DE LARRARD F. The rheology of fresh high-performance concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 1996, 26(2): 283-294.
- [13] PERROT A, PIERRE A, VITALONI S, et al. Prediction of lateral form pressure exerted by concrete at low casting rates[J]. *Materials and Structures*, 2015, 48(7): 2315-2322.
- [14] LOMBOY G, SUNDARARAJAN S, WANG K, et al. A test method for determining adhesion forces and Hamaker constants of cementitious materials using atomic force microscopy[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(11): 1157-1166.
- [15] FLATT R J, BOWEN P. Electrostatic repulsion between particles in cement suspensions: Domain of validity of linearized Poisson-Boltzmann equation for nonideal electrolytes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(6): 781-791.
- [16] SYNGOUNA V I, CHRYSIKOPOULOS C V. Cotransport of clay colloids and viruses in water saturated porous media[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 416: 56-65.