

文章编号:1007-9629(2021)03-0460-07

贝利特-硫铝酸钙水泥的收缩性能

费 林, 钱潘悦, 姚 武

(同济大学 先进土木工程材料教育部重点试验室, 上海 201804)

摘要:以碳酸钙、黏土和铝矾土为主要原料制备贝利特-硫铝酸钙(BCSAF)水泥,测定了BCSAF熟料的矿物组成、标准稠度用水量和凝结时间,研究了BCSAF水泥以及基准水泥净浆、砂浆的自收缩和干燥收缩,分析了粉煤灰对BCSAF水泥净浆收缩性能的影响。利用低场核磁技术,研究了BCSAF水泥和基准水泥净浆在早龄期的内部孔结构。结果表明:BCSAF水泥净浆的自收缩大于基准水泥净浆,干燥收缩小于基准水泥净浆;粉煤灰可以有效减少BCSAF水泥净浆的自收缩和干燥收缩;BCSAF水泥砂浆60 d龄期的干燥收缩小于基准水泥砂浆。

关键词:贝利特-硫铝酸钙水泥; 自收缩; 干燥收缩; 低场核磁技术

中图分类号:TQ172

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.03.003

Shrinkage of Belite-Calcium Sulphoaluminate Cement

FEI Lin, QIAN Panyue, YAO Wu

(Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Belite-calcium sulphoaluminate-ferrite(BCSAF) cement was prepared mainly from clay, bauxite and calcium carbonate. The mineral composition, water requirement of normal consistency and setting time of BCSAF clinker were measured. Autogenous and drying shrinkage of BCSAF and reference cement paste and mortar were gauged. The effect of fly ash on the shrinkage of BCSAF cement paste was analyzed. Internal porous structure at early age of two kinds of cement was studied through low-field nuclear magnetic resonance technique. The results show that autogenous shrinkage of BCSAF cement paste is larger than that of reference cement paste, but drying shrinkage is smaller due to different hydration products and internal porous structure. Addition of fly ash can effectively lower down autogenous and drying shrinkage of BCSAF cement paste. Fly ash can decrease autogenous shrinkage and drying shrinkage of BCSAF cement paste effectively. Drying shrinkage at 60 d of BCSAF cement mortar is better than that of reference cement mortar.

Key words: belite-calcium sulphoaluminate-ferrite(BCSAF)cement; autogenous shrinkage; drying shrinkage; low-field nuclear magnetic resonance technique

硅酸盐水泥作为一种性能优异的胶凝材料,已经被广泛地应用于建筑行业。随着全球气候变暖和能源消耗过快等问题日趋严峻,水泥生产过程中大量的CO₂排放问题越来越受到关注,开发低碳、低能耗的新型水泥成为研究的热点所在^[1-3]。

在众多绿色水泥的研究中,贝利特-硫铝酸盐(BCSAF)水泥因其体系设计合理、烧成温度低、易研磨和抗压强度高等优点,已经成为了低碳水泥研究的重点^[4-6]。目前,关于BCSAF水泥的研究重点主要集中在改善配伍设计来提高水泥的抗压强度

收稿日期:2019-11-27; 修订日期:2019-12-22

基金项目:上海市国际科技合作基金项目(12230708700)

第一作者:费林(1994—),男,江苏无锡人,同济大学硕士生。E-mail:18362902661@163.com

通讯作者:姚武(1966—),男,江苏镇江人,同济大学教授,博士生导师,博士。E-mail:yaowuk@tongji.edu.cn

上,鲜有关于该类水泥体积稳定性的报道。大量的工程统计数据显示,混凝土80%的裂缝都是非荷载裂缝,而非荷载裂缝与混凝土的自收缩和干燥收缩有着密不可分的关系^[7]。因此,研究BCSAF水泥的收缩性能对于该水泥的推广使用具有重要的意义。

目前自收缩应变的测试方法主要有对体积应变的测量和对线应变的测量^[8-10]2种。体积应变测量结果通常比线应变测量结果大3~5倍,主要原因是体积测量通常采用排水法,其使用的薄膜无法做到完全隔水,从而造成排水体积偏大^[11-12]。线应变测量操作简单,测量结果稳定,从而被广泛采用。

本研究基于已优化的水泥烧制配伍^[13-15],通过“两磨一烧”传统工艺制备BCSAF水泥,表征该水泥的标准稠度、凝结时间等基本物理属性。根据ASTM C 1698—09《Standard test method for autogenous strain of cement paste and mortar》及参考线应变测量优化方法^[16],利用波纹管研究BCSAF

水泥净浆的自收缩和干燥收缩性能,并根据GB/T 29417—2012《水泥砂浆和混凝土干燥收缩开裂性能试验方法》,研究BCSAF水泥砂浆的干燥收缩性能。同时,利用低场核磁技术分析BCSAF水泥早期水化过程中内部孔径分布的演变。通过与基准水泥的对应参数进行比较,分析BCSAF水泥与基准水泥收缩性能的差异性及粉煤灰对BCSAF水泥收缩性能的影响。

1 试验

1.1 原材料

制备水泥熟料所用的原料有黏土、铝矾土、 CaCO_3 、 Fe_2O_3 、无水 CaSO_4 和硼酸,其中铝矾土和黏土为天然材料,其余为分析纯化学试剂。所有原料使用前均磨细通过76 μm(200目)方孔筛。采用X射线荧光光谱仪(XRF)分析黏土、铝矾土和粉煤灰的化学组成,结果见表1。

表1 黏土、铝矾土、粉煤灰的化学组成
Table 1 Chemical compositions of clay, bauxite and fly ash

Material	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	K_2O	CaO	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	SO_3	w/%
Clay	16.40	65.10	6.09	2.03	2.91	1.29	1.01	0.99	0.22		
Bauxite	58.60	24.40	0.95	0.19	1.42	0.53		2.93	0.20		
Fly ash	34.90	51.30	5.11	0.59	1.19	3.68	0.86	0.95	0.20	1.22	

1.2 BCSAF水泥制备

首先按照配比称量原料,放入行星式球磨机中均匀混合1 h后制得水泥生料;然后将水泥生料压制成为 $\phi 30 \times 20$ mm的试饼,置于铂金坩埚上放入高温炉中,在1300 °C下烧制1 h后立即取出,并在空气中利用风扇急冷至室温,制得水泥熟料;将熟料磨细、过76 μm(200目)方孔筛后与无水 CaSO_4 按照质量比95:5均匀混合,便制得BCSAF水泥,其X射线衍射(XRD)图谱见图1。

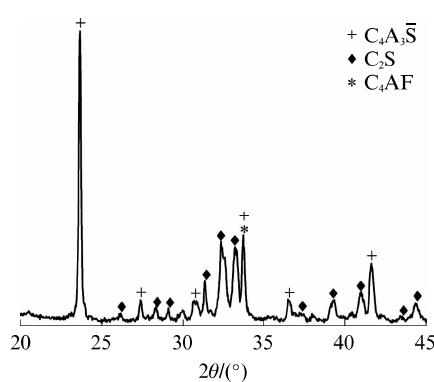


图1 BCSAF水泥的XRD图谱
Fig. 1 XRD pattern of BCSAF cement

1.3 测试方法

(1)标准稠度用水量与凝结时间:根据GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》,使用维卡仪测定基准水泥和BCSAF水泥的标准稠度用水量和凝结时间。

(2)矿物组成:利用D/max2550VB/PC型XRD测定基准水泥和BCSAF水泥的矿物组成,光源为Cu K_{α1}($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$),光阑参数DS=1°,SS=1°,RS=0.3 mm,工作电压为40 kV,管电流为100 mA。采用连续扫描模式,扫描速率为5°/min,衍射角度范围为5°~75°。

(3)低场核磁试验:使用NMRC12-010V型低场核磁共振分析仪,磁场强度为(0.28 ± 0.05) T,测试使用CPMG脉冲序列,回波时间为0.09 ms,回波个数为800,累加次数为32。将水泥按照水胶比 $m_w/m_B = 0.3$ 与水拌和均匀后,注入到2 mL玻璃色谱瓶中,保持每次注入高度15 mm,称量水泥浆体质量。将色谱瓶密闭后置于分析仪中进行测试,每隔2 min采集1次核磁信号数据。采用Sirt反演算法,利用相关分析软件对数据进行反演,获得样品的 T_2 弛豫时间分布曲线。

(4)水泥净浆自收缩与干燥收缩:按照ASTM C strain 1698—09进行,测试仪器符合标准所规定的要求。将水泥净浆在振动台上装入到塑料波纹管内,在规定时间内将波纹管置于膨胀计工作台(见图2)上,测试温度保持在(20.0±1.0)℃。试样之间保持30 mm以上的间隔,利用千分表及计算机自动测量记录波纹管的长度变化。自收缩测试时长为7 d,7 d后剥除塑料波纹管,将管内的水泥样品杆置于膨胀计工作台上,在温度为(20.0±2.0)℃,相对湿度为(60±5)%的条件下进行为期60 d的干燥收缩测试,利用千分表及计算机自动测量记录水泥样品杆的长度变化。



图2 水泥净浆自收缩和干燥收缩测试仪器
Fig. 2 Equipment for measuring autogenous and drying shrinkage of cement paste

(5)水泥砂浆干燥收缩:按GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》成型BCSAF水泥砂浆和基准水泥砂浆试样, $m_w/m_b=0.5$ 。试样脱模后按标准养护条件进行养护,然后放入环境温度为(20.0±2.0)℃,相对湿度为(60±5)%的干燥试验室中进行干燥收缩测试,测试仪器为按照特定尺寸定制的仪器(见图3),并利用千分表及计算机自动测量记录水泥砂浆试样的长度变化。

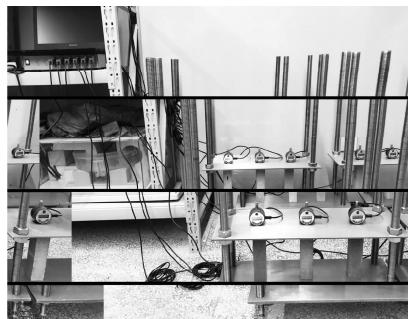


图3 水泥砂浆干燥收缩测试仪器
Fig. 3 Equipment for measuring drying shrinkage of cement mortar

2 结果与分析

2.1 基准水泥及BCSAF水泥的物理性能

所制备的BCSAF水泥 $D_{v,50}$ (颗粒体积分布中位数)和 $D_{v,90}$ (体积分布中90%颗粒对应粒径)分别

为17.20、57.31 μm,细度符合要求。表2为BCSAF水泥和基准水泥的标准稠度用水量及初终凝时间。由表2可见,BCSAF水泥的初凝时间符合要求,但终凝时间较短,可以添加适当的外加剂来调节该类水泥的凝结时间,以满足实际的使用需求。

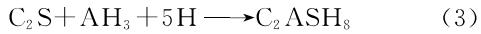
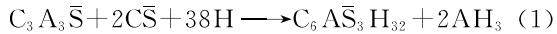
表2 水泥标准稠度用水量和凝结时间
Table 2 Water requirement of normal consistency and setting time of cement

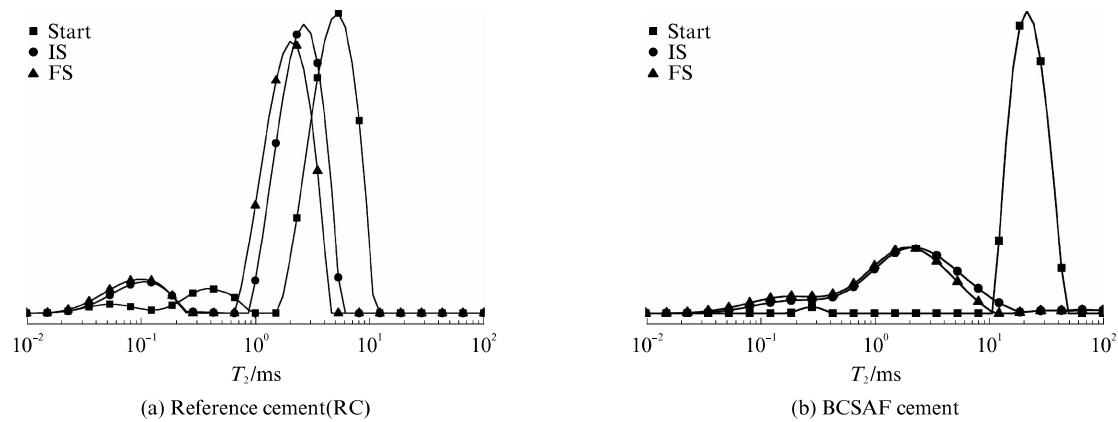
Cement	Water requirement of normal consistency (by mass)/%	Setting time/min	
		Initial	Final
BCSAF	25.1	14	38
Reference	25.8	159	214

2.2 基准水泥和BCSAF水泥的反演波峰曲线

利用低场核磁及反演处理,可以在不破坏水泥结构的情况下获得孔隙内部水分横向弛豫时间 T_2 的分布图谱,而通过 T_2 与孔结构的关系,可以间接得到水泥水化产物内部孔结构的情况^[17-18]。图4为基准水泥净浆和BCSAF水泥净浆的 T_2 分布曲线,其中3条曲线分别对应基准水泥净浆和BCSAF水泥净浆在测试初始(灰入水5 min)、初凝和终凝3个时间节点的 T_2 分布情况。图中Start为测试初始,IS为初凝时间,FS为终凝时间。孔隙水分 T_2 的大小与所在孔隙存在对应关系, T_2 越小,对应孔隙的尺寸越小,反之则越大^[19]。由图4可见:反应初始时,基准水泥净浆和BCSAF水泥净浆的 T_2 主峰都在6 ms附近,BCSAF水泥净浆的峰形较基准水泥净浆窄,意味着反应初始阶段基准水泥净浆和BCSAF水泥净浆出现概率最大的孔径大小相似,但BCSAF水泥净浆的孔径分布范围更窄;随着水化的进行,2种水泥净浆的 T_2 主峰都向左偏移,但是经历相同水化时间,BCSAF水泥净浆的峰偏移量更大,意味着BCSAF水泥水化产物的内部整体孔径更小。原因在于 $C_4A_3\bar{S}$ 前期反应迅速,相同水化时间下,BCSAF水泥的水化程度更高。

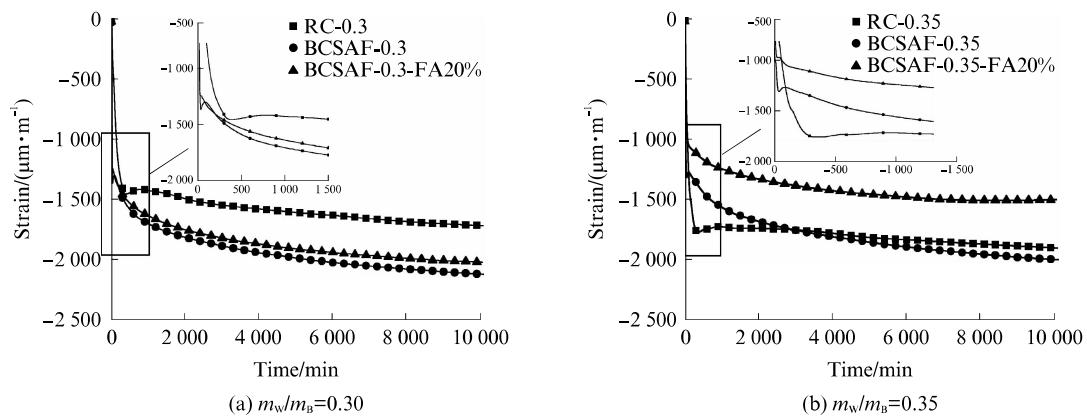
此外,BCSAF水泥的水化产物为钙矾石和氢氧化铝凝胶(见式(1)、(2)^[20])。生成钙矾石晶体体积会增大约20%,在填充水泥石孔隙的同时压缩了周围的结构,使得整体孔径更小,结构更为致密。硼掺杂制备的熟料中 C_2S 矿物活性高,参与反应(见式(3)^[20])程度大,随着反应进行暴露出的硫铝酸钙($C_4A_3\bar{S}$)矿物会进一步促进 $C_4A_3\bar{S}$ 的水化反应。



图4 基准水泥净浆和BCSAF水泥净浆在不同水化时间下的 T_2 分布图Fig. 4 T_2 distribution grams of reference and BCSAF cement paste under different hydration time

2.3 基准水泥净浆及BCSAF水泥净浆的自收缩

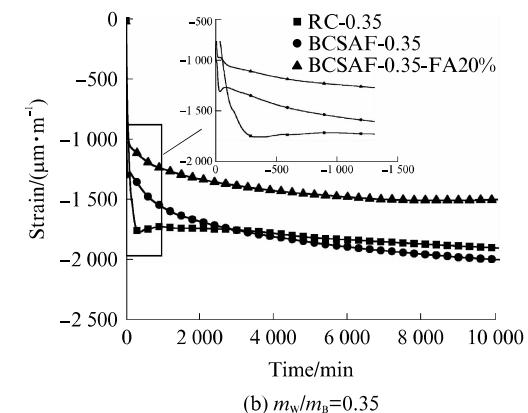
表3为基准水泥净浆和BCSAF水泥净浆收缩试验设计,起始测量时间统一为灰入水15 min。图5为基准水泥净浆和BCSAF水泥净浆的自收缩曲线。由图5可见:所有试样的前期应变都非常大,这是由于水泥早期水化剧烈,水化产物绝对体积小于未水化时水泥和水的体积之和,从而产生化学收缩;BCSAF水泥的自收缩曲线在终凝之后出现了小幅的上升,这是由于C₄A₃S水化生成钙矾石会带来膨胀,使收缩得到补偿。

图5 基准水泥净浆和BCSAF水泥净浆的自收缩曲线
Fig. 5 Autogenous shrinkage curves of reference and BCSAF cement paste

自收缩是指水泥基材料在不与外界环境发生水分交换条件下所表现出的宏观体积减小现象,有别于水化前期剧烈的化学收缩。自收缩的成因往往归结为水泥的自干燥,毛细孔中的水由饱和状态变为不饱和状态,毛细现象使硬化水泥石受到压力而产生收缩。表4为基准水泥净浆和BCSAF水泥净浆的7 d自收缩应变。由表4可见:基准水泥净浆和BCSAF水泥净浆的水胶比越小,自

表3 基准水泥净浆和BCSAF水泥净浆的自收缩试验设计
Table 3 Design of shrinkage experiment of reference and BCSAF cement paste

Sample	Mix proportion/g			m_w/m_b
	Cement	Water	Fly ash	
RC-0.3	450.0	135.0	0	0.30
RC-0.35	450.0	157.5	0	0.35
BCSAF-0.3	450.0	135.0	0	0.30
BCSAF-0.35	440.0	154.0	0	0.35
BCSAF-0.3-FA20%	352.0	132.0	88.0	0.30
BCSAF-0.35-FA20%	350.0	153.3	88.0	0.35



收缩越大,这是由于水胶比的降低使得浆体中自由水含量下降,浆体的相对密度增高,孔隙率降低,毛细孔数量增多导致的;在相同水胶比条件下,BCSAF水泥的自收缩比基准水泥大,这是由于BCSAF水泥浆体的水化产物不同于基准水泥,从低场核磁数据可知,BCSAF水泥净浆的孔隙更小,毛细现象明显,自收缩也因此更大;粉煤灰的加入,可以降低BCSAF水泥最多约23%的自收缩。

这是由于粉煤灰代替了部分BCSAF水泥,使得水泥水化产物减少,内部孔结构得到改善;另一方面,粉煤灰早期水化活性低,前期可以发挥微集料填充效应,填充未反应水泥颗粒之间的孔隙,从而减少了BCSAF水泥的自收缩。

表4 基准水泥净浆和BCSAF水泥净浆的7 d自收缩
Table 4 Autogenous shrinkage of reference and BCSAF cement pastes at 7 d

Sample	7 d autogenous shrinkage/($\mu\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$)
RC-0.3	261.96
RC-0.35	131.98
BCSAF-0.3	738.71
BCSAF-0.35	665.20
BCSAF-0.3-FA20%	762.01
BCSAF-0.35-FA20%	510.30

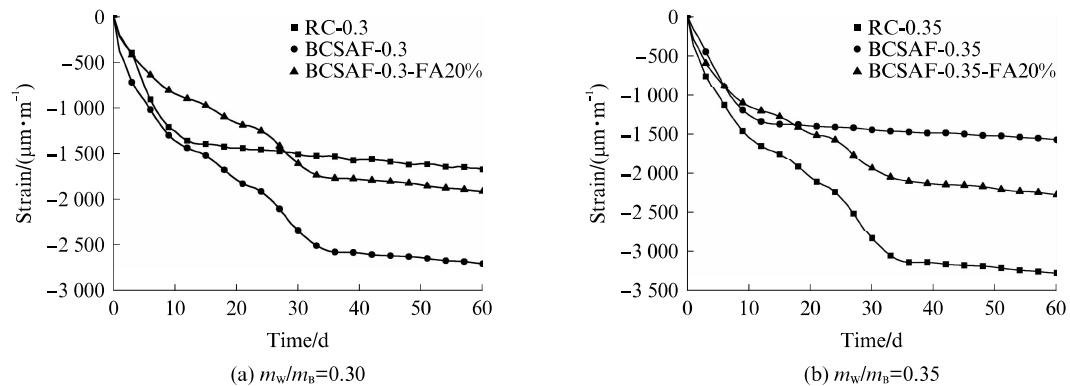


图6 基准水泥净浆和BCSAF水泥净浆的干燥收缩曲线
Fig. 6 Drying shrinkage curves of reference and BCSAF cement paste

表5为基准水泥净浆和BCSAF水泥净浆60 d干燥收缩及67 d总收缩测试结果。由表5可见:水胶比为0.30时,BCSAF水泥的干燥收缩比基准水泥小约30%,总收缩小约11%;水胶比为0.35时,BCSAF水泥的干燥收缩比基准水泥小约31%,总收缩小约14%;BCSAF水泥中加入粉煤灰之后,进一步降低了干燥收缩(0.3水胶比下降低约13%;0.35水胶比下降低约31%)和总收缩(0.3水胶比下降低约8%;0.35水胶比下降低约29%)。因此,BCSAF水泥早期产生非荷载裂缝的可能性较低。粉煤灰的加入可以更好地改善水泥浆体的内部孔隙结构,减少BCSAF水泥的干燥收缩,进一步提高水泥的体积稳定性。

2.5 基准水泥砂浆及BCSAF水泥砂浆的干燥收缩

图7为标准养护基准水泥砂浆和BCSAF水泥砂浆试件的干燥收缩曲线。由图7可见:细骨料的掺

2.4 基准水泥及BCSAF水泥净浆的干燥收缩

图6为基准水泥、BCSAF水泥以及内掺粉煤灰BCSAF水泥净浆在水胶比为0.30、0.35条件下的干燥收缩曲线。干燥收缩试验的环境相对湿度控制在60%左右,此相对湿度下水泥石的干燥收缩发展平稳,测量结果稳定可靠。由图6可见:在相同水胶比条件下,BCSAF水泥净浆的干燥收缩更小,这是由于BCSAF水泥水化形成的结构更为致密,能够有效阻止内部水分向环境扩散,内部毛细管压力不会大幅增加,从而降低了干燥收缩;粉煤灰的加入可以填充水泥内部的孔隙结构,增加水泥的密实性,可以进一步控制水泥净浆的干燥收缩;在不同水胶比条件下,水胶比越大,相同水泥净浆的干燥收缩越大。这是因为水胶比较大时水泥早期水化形成的内部孔结构偏大,后期暴露于干燥环境中的时候内部水分容易向外扩散,内部毛细孔带来的压力增大而导致其收缩增大。

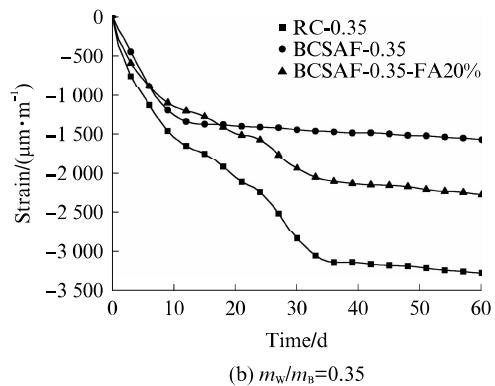


表5 基准水泥和BCSAF水泥净浆干燥收缩及总收缩
Table 5 60 d drying shrinkage and 67 d shrinkage of reference and BCSAF cement paste

Sample	60 d drying shrinkage/ ($\mu\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$)	67 d shrinkage/ ($\mu\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$)
RC-0.3	2 712.29	2 974.24
RC-0.35	3 257.92	3 389.91
BCSAF-0.3	1 907.38	2 646.08
BCSAF-0.35	2 249.35	2 914.55
BCSAF-0.3-FA20%	1 665.90	2 427.91
BCSAF-0.35-FA20%	1 551.49	2 061.79

入,对水泥砂浆的收缩起到了限制作用,其干燥收缩显著小于相同条件下水泥净浆的干燥收缩;在60 d龄期时,BCSAF水泥砂浆和基准水泥砂浆的干燥收缩值分别约为669、762 $\mu\text{m}/\text{m}$,BCSAF水泥砂浆的收缩明显低于基准水泥砂浆;2种水泥砂浆从15 d

龄期开始收缩速率放缓,但是BCSAF水泥砂浆的收缩速率更慢,因此其长期干燥收缩小于基准水泥砂浆。

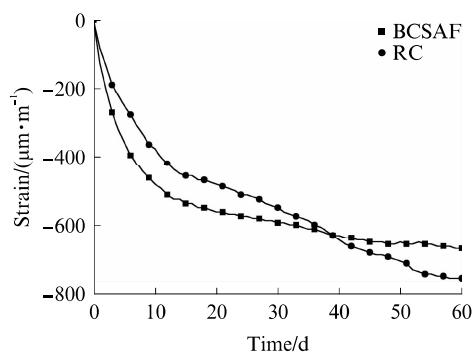


图7 基准水泥砂浆和BCSAF水泥砂浆的干燥收缩曲线

Fig. 7 Drying shrinkage curves of reference and BCSAF cement mortar

3 结论

(1) BCSAF水泥水化产物与基准水泥不同,水化时间相同时,BCSAF水泥净浆的内部孔径更小,结构更致密。

(2) BCSAF水泥净浆的自收缩比基准水泥净浆大,但是7 d后的干燥收缩比基准水泥净浆小,且总收缩小于基准水泥净浆。粉煤灰可以有效降低BCSAF水泥净浆的收缩,20%粉煤灰掺量最高可减少约29%的收缩。

(3) 在标准养护条件下,BCSAF水泥砂浆15 d后的收缩速度明显缓于基准水泥砂浆,60 d的干燥收缩小于基准水泥砂浆。

参考文献:

- [1] BENHELAL E, ZAHEDI G, SHAMSAEI E, et al. Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry[J]. Journal of Cleaner Production, 2013, 51 (1): 142-161.
- [2] ISHAK S A, HASHIM H. Low carbon measures for cement plant—A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 103:260-274.
- [3] IACOBESCU R I, PONTIKES Y, KOUMPOURI D, et al. Synthesis, characterization and properties of calcium ferroaluminate belite cements produced with electric arc furnace steel slag as raw material[J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 44:1-8.
- [4] EL-ALFI E A, GADOR A. Preparation of calcium sulfoaluminate-belite cement from marble sludge waste[J]. Construction and Building Materials, 2016, 113:764-772.
- [5] JULPHUNTHONG P. Synthesizing of calcium sulfoaluminate-belite(CSAB) cements from industrial waste materials[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(7):14933-14938.
- [6] GLASSER F P, ZHANG L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(12):1881-1886.
- [7] 朱伯芳. 大体积混凝土温度应力与温度控制[M]. 北京:中国电力出版社, 1999:45.
- ZHU Bofang. Temperature stress and temperature control of mass concrete[M]. Beijing: China Electric Power Press, 1999: 45. (in Chinese)
- [8] TAO J Y, WEI X S, LUO Y X. Comparison of non-contact autogenous shrinkage measurements and the stress ratio of capillary stress to compressive strength[J]. Construction and Building Materials, 2019, 206:226-235.
- [9] LURA P, JENSEN M. Measuring techniques for autogenous strain of cement paste[J]. Materials and Structures, 2007, 40 (4):431-440.
- [10] TAZAWA E I, MIYAZAWA S, KASAI T. Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(2):288-292.
- [11] MOUNANGA P, BAROGHEL-BOUNY V, LOUKILI A, et al. Autogenous deformations of cement pastes: Part I. Temperature effects at early age and micro-macro correlations[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(1):110-122.
- [12] JENSEN O M, HANSEN P F. Autogenous deformation and RH-change in perspective[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(12):1859-1865.
- [13] 吴梦雪, 姚武, 李晨, 等. 贝利特-硫铝酸钙水泥制备及贝利特掺硼活化[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2017, 45(2):81-89.
WU Mengxue, YAO Wu, LI Cheng, et al. Preparation of belite-calcium sulfoaluminate cement clinker and activation of belite by boron dopants[J]. Journal of Tongji University(Natural Science), 2017, 45(2):81-89. (in Chinese)
- [14] 吴梦雪, 姚武, 李晨, 等. 硼、钠复合掺杂对贝利特-硫铝酸钙水泥性能及微观结构的影响[J]. 材料导报, 2018, 31(5):128-133.
WU Mengxue, YAO Wu, LI Cheng, et al. Effect of combined addition of boron and sodium on property and micro-structure of belite-sulphoalum[J]. Materials Review, 2018, 31(5):128-133. (in Chinese)
- [15] LI C, WU M, YAO W. Eco-efficient cementitious system consisting of belite-ye'elinite-ferrite cement, limestone filler, and silica fume[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(8):7941-7950.
- [16] WYRZYKOWSKI M, HU Z, GHOURCHIAN S, et al. Corrugated tube protocol for autogenous shrinkage measurements: Review and statistical assessment[J]. Materials and Structures, 2017, 50(1):57.
- [17] SONG Y Q. Focus on the physics of magnetic resonance on porous media[J]. New Journal of Physics, 2012, 14(5):055017.
- [18] PIPILIKAKI P, BEAZI-KATSIOTI M. The assessment of porosity and pore size distribution of limestone Portland cement pastes[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23 (5):1966-1970.

(下转第482页)