

文章编号:1007-9629(2024)09-0773-07

低气压对水泥基材料性能及水化进程的影响

包卫星¹, 孙 勋^{1,2,3}, 陈 锐^{1,*}

(1. 长安大学 公路学院, 陕西 西安 710064; 2. 中交第二公路工程局有限公司, 陕西 西安 710065;
3. 中交集团山区长大桥隧建设技术研发中心, 陕西 西安 710199)

摘要:采用强度试验、X射线衍射仪和综合热分析仪等手段,研究了低气压对水泥基材料性能及水化进程的影响。结果表明:低养护气压延缓了水泥水化进程,水化产物生成量减小,且养护气压越低,影响效果越显著,3~7 d龄期时出现明显的水化平台期;低养护气压下水泥基材料孔隙结构劣化,凝胶孔占比增长幅度最大;养护气压越低,水泥基材料吸水速率越快,吸水量越大;水泥基材料的吸水量、吸水速率及相对吸水率均随着环境气压的降低明显减小。

关键词:低气压;水泥水化;孔隙结构;毛细吸水性能;相对吸水率

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2024.09.001

Effect of Low Atmospheric Pressure Environment on Properties and Hydration Process of Cement-Based Materials

BAO Weixing¹, SUN Xun^{1,2,3}, CHEN Rui^{1,*}

(1. School of Highway, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. CCCC Second Highway Engineering Co., Ltd., Xi'an 710065, China; 3. Research and Development Center on Construction Technology of Long Bridge and Tunnel in Mountain Areas, CCCC, Xi'an 710199, China)

Abstract: The effects of low atmospheric pressure on the properties and hydration process of cement-based materials were studied by strength tests, X-ray scanning and comprehensive thermal analysis. The results show that the low curing atmospheric pressure delays the cement hydration process, the generation of hydration products decreases, and the lower the curing atmospheric pressure, the more significant the impact effect. An obvious hydration plateau period appears at the age of 3–7 days. Under the low curing atmospheric pressure, the pore structure of the cement-based materials deteriorates, and the proportions of gel pore growth is the largest. The lower the curing atmospheric pressure, the higher the water absorption rate, and the greater water absorption amount. However, the water absorption, water absorption rate and relative water absorption rate of the cement-based materials all decrease significantly with the decrease of environmental atmospheric pressure.

Key words: low atmospheric pressure; cement hydration; pore structure; capillary water absorption property; relative water absorption

青藏高原地区平均海拔4 500 m,环境气压和温湿度均与内陆地区存在明显差异。高原地区特殊的气候环境对水泥基材料的微观结构与宏观力学特性产生了

严重的影响^[1-3]。部分学者研究了低气压环境对水泥基材料力学性能的影响,但所得结论尚缺乏一致性。有结果表明低气压环境下混凝土强度降幅在15%~

收稿日期:2023-11-03;修订日期:2024-01-06

基金项目:新疆维吾尔自治区重大科技专项项目(2020A03003-7);陕西省自然科学基金资助项目(2022JM-228);中央高校基本科研业务费专项资金项目(300102211302);陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2021JM-180)

第一作者:包卫星(1979—),男,新疆乌鲁木齐人,长安大学教授,博士生导师,博士.E-mail:baowx@chd.edu.cn

通讯作者:陈 锐(1987—),男,广西来宾人,长安大学副教授,硕士生导师,博士.E-mail:rchenua@chd.edu.cn

35%^[4-5],也有结果显示其强度不发生明显改变或提高幅度仅为5%~10%^[6-7].水泥基材料的宏观力学性能与其微细观结构之间有着密切的联系^[8].低气压环境下,引气剂性能明显降低^[9],水泥基材料含气量减少,气泡间距系数增加^[10],毛细孔增加,且孔径 $D < 10\text{ nm}$ 和 $D > 1\ 000\text{ nm}$ 的孔隙更易受到环境气压的影响^[9, 11-13].

水泥基材料宏观和微观性能改变的根本原因是水泥水化进程的差异.Liu等^[13]发现低气压环境下水泥水化产物生成量减少.李林等^[1]和左胜浩等^[14]发现低气压环境会加快水分散失并降低化学结合水含量,即水泥水化进程滞后.Chen等^[15]还发现仅降低拌和过程中的气压并不会对水泥基材料性能产生明显影响.

综上,目前关于低气压对水泥基材料宏观和微观性能影响的研究没有统一定论,且影响机理研究尚不多见.为此,本文研究了低气压下水泥基材料水化进程及其性能的演化规律,从多个尺度揭示低气压下水泥基材料性能的劣化机理.

1 试验

1.1 原材料

普通硅酸盐水泥为诸城市杨春水泥有限公司生产的P·O 42.5水泥,其化学组成(质量分数,文中涉及的组成、比值等均为质量分数或质量比)见表1;砂为ISO标准砂;拌和用水为当地自来水.

表1 水泥的化学组成
Table 1 Chemical composition (by mass) of cement

Unit: %						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	IL
24.99	8.26	51.42	3.71	4.03	2.51	3.31

1.2 试件成型及养护

依据GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》制备水泥净浆(PJ)与水泥砂浆(PS),净浆和砂浆的水泥、水、砂的质量比分别为1.00:0.40:0、1.00:0.40:1.83.设置养护气压 P 为101、70、50 kPa,制得的净浆试件和砂浆试件分别记为PJ-101、PJ-70、PJ-50、PS-101、PS-70、PS-50.为防止处于流动状态的试件由于外部气压突然改变而带来的体积膨胀导致试验结果脱离实际,将试件脱模后再转入不同养护气压下继续养护至3、7、28 d.低养护气压通过自制低气压环境箱进行模拟,箱内温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 、相对湿度RH为95%.试件制备及养护过程见图1.

1.3 试验方法

用水泥净浆测试不同龄期水泥水化产物及水化进程.用水泥砂浆测试不同龄期下的力学性能、孔隙特征及毛细吸水性能.

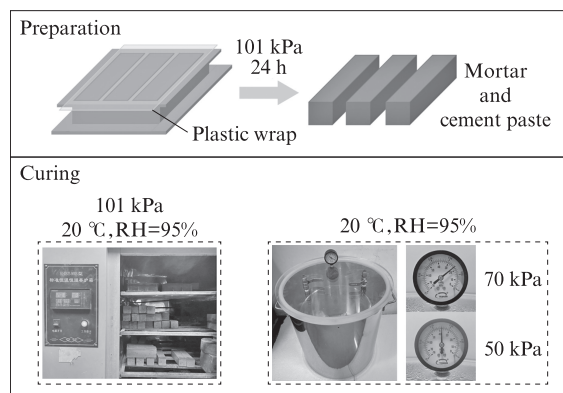


图1 试件制备及养护过程

Fig. 1 Preparation and curing process of specimens

根据GB/T 17671—2021测试不同龄期水泥砂浆的抗压强度及抗折强度.将破碎试件采用无水乙醇浸泡2 d以中止水化,然后在 40°C 下烘至恒重,烘干后的样品用玛瑙研钵进行研磨并过 $75\ \mu\text{m}$ 筛备用.用D8 Advance X射线衍射仪(XRD)分析水化产物,扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$.热重分析-差示扫描量热(TG-DSC)采用METTLER TOLEDO TGA/DSC-1综合热分析仪进行测试,粉末置于氧化铝坩埚中,测试温度范围为 $30 \sim 1\ 000^\circ\text{C}$,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气气氛.孔隙特征分析取水泥石样中心部位 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$, -0.1 MPa 下进行真空饱水后备用.采用MesoMR23-060H-I核磁共振成像分析仪进行测试,共振频率为23 MHz,磁体强度为0.5 T,线圈直径为60 mm,磁体温度为 32°C .试件的 T_2 谱采用Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)序列测定.

毛细吸水性分析参照ASTM C1585-13 Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes,选取 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的水泥砂浆试件,每3个试件为1组,将其置于低气压模拟箱中,在不同环境气压 P_E 下开展一维吸水试验,测试7 d内试件在不同吸水时间 t 的质量变化.假设试件孔隙结构在试验过程中不发生改变,其在 t 时的吸水量 $I(\text{g}/\text{cm}^2)$ ^[16-17]为:

$$I = \frac{m_t}{A\rho} \quad (1)$$

$$I = S\sqrt{t} + a \quad (2)$$

式中: m_t 为试件 t 时的吸收水的质量,g; A 为吸水面积, cm^2 ; ρ 为水的相对密度; S 为毛细吸水系数, $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$; a 为截距.

2 结果与讨论

2.1 低养护气压对水泥砂浆力学性能的影响

不同养护气压下水泥石样的抗压及抗折强度见

图2.由图2可见:低养护气压对水泥基材料的早期强度没有明显影响,但后期强度增长滞后,并在3~7 d出现增长平台期;养护气压对水泥砂浆抗压强度的

影响程度大于对其抗折强度的影响.这可能是由于低养护气压下水泥基材料内部孔隙结构的改变以及水化程度的降低^[2,5].

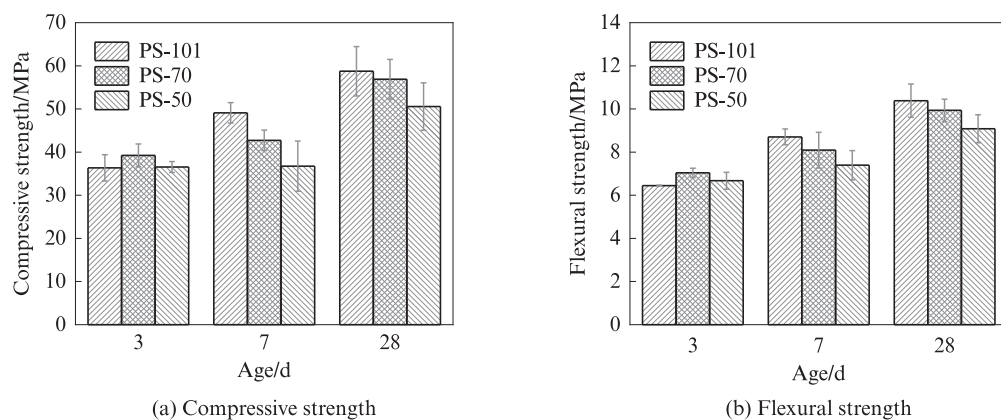


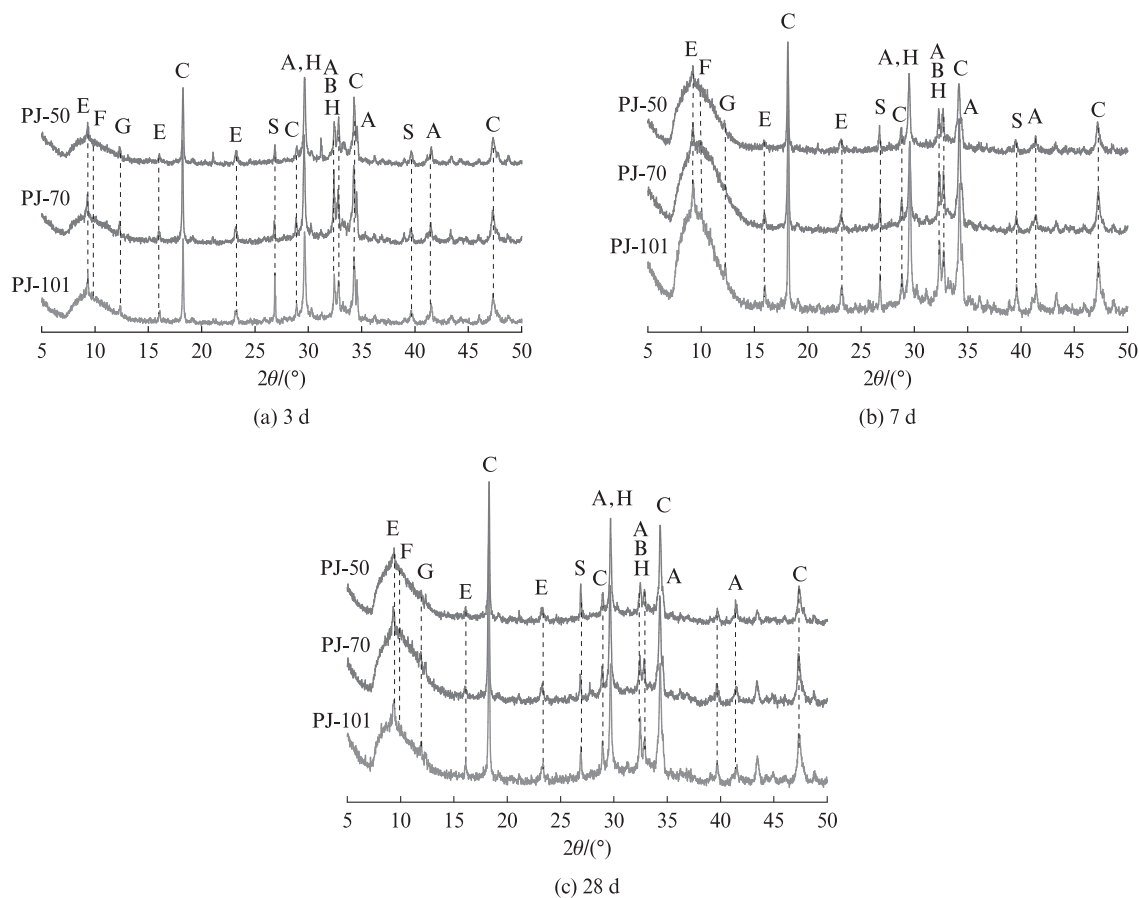
图2 不同养护气压下水泥砂浆的抗压及抗折强度

Fig. 2 Compressive and flexural strength of cement mortars under different curing atmospheric pressures

2.2 低养护气压对水化产物的影响

不同养护气压下水泥净浆的XRD图谱见图3.由图3可见:当龄期为3 d时,不同养护气压下水泥净浆的物相衍射峰强度无明显变化;当龄期为7 d时,低养

护气压水泥净浆的石膏含量较3 d龄期时明显减少,钙矾石(AFt)含量稳定增长并随养护气压降低而减小;当龄期为28 d时,试件PJ-101的 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{CH})$ 含量稳定增长,硅酸三钙(C_3S)和AFt含量较7 d龄期



C—CH; A— C_3S ; E—AFt; G—Gyp; H—C-S-H; B— C_2S ; F—AFm; S— SiO_2

图3 不同养护气压下水泥净浆的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of cement pastes under different curing atmospheric pressures

时有所降低,而低养护气压组的CH、水化硅酸钙(C-S-H)凝胶和AFt含量仍处于增长态势.这是因为低养护气压下28 d龄期时C-S-H仍未达到同时期常压养护组的状态,同时石膏(Gyp)也仍在不断生成,致使AFt含量处于增长趋势,这说明低养护气压会延缓水泥水化进程.

2.3 低养护气压对水化进程的影响

不同养护气压下水泥净浆的TG-DSC曲线见图4.由图4可见,水泥净浆的TG-DSC曲线存在3个失重分解区间——凝胶失重区间(30~350 °C)、CH分解失重区间(380~500 °C)和CaCO₃受热分解区间(500~750 °C).

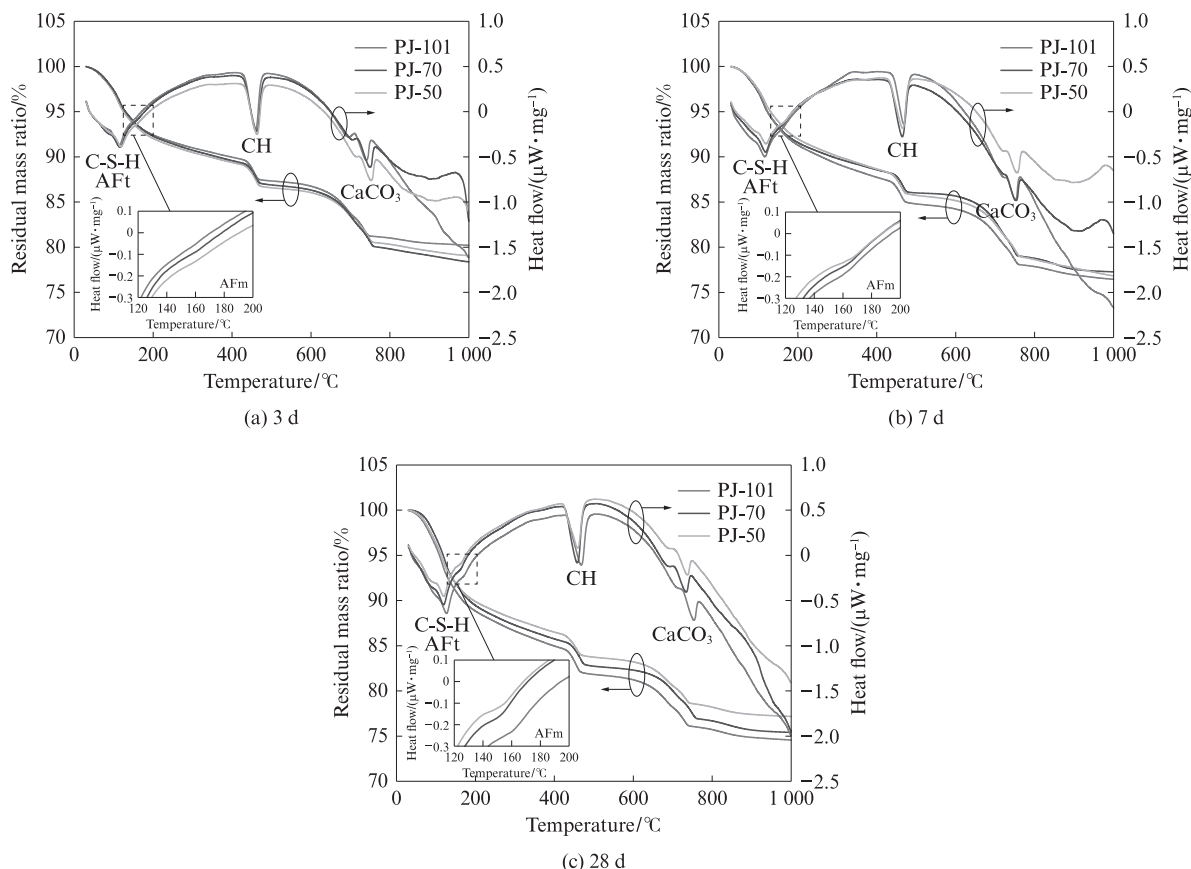


图4 不同养护气压下水泥净浆的TG-DSC曲线

Fig. 4 TG-DSC curves of cement pastes under different curing atmospheric pressures

根据水泥净浆在30~350 °C的失重量,计算不同养护气压下水泥净浆结合水的含量 $M^{[18]}$,结果见表2.结合图4和表2可见:当龄期为3 d时,各组水泥净浆结合水含量及水化产物吸热峰均相差不大;当龄期为7、28 d时,水泥净浆结合水含量及C-S-H吸热峰均随养护气压降低而明显减小.值得注意的是,试件PJ-50在28 d龄期时仍有较为明显的单硫型水化硫铝酸钙(AFm)吸热峰.综上,低养护气压下,水化产物生成量明显下降且增长速率随气压降低而显著减小,水化产物转化滞后,且气压越低滞后效果越明显.这可能是因为低养护气压会加速水分流失^[5, 13, 19],且试件对水分的吸附力减小,使未水化水泥颗粒无法获取足够的水分子来进行水化反应,导致C-S-H生成量大幅减少^[20].

2.4 低养护气压对孔隙结构的影响

根据孔径 D 可将孔隙分为凝胶孔($D < 10$ nm)、

表2 不同养护气压下水泥净浆凝胶结合水的含量
Table 2 Bound water content (by mass) of cement pastes under different curing atmospheric pressures

Unit: %			
Age/d	PJ-101	PJ-70	PJ-50
3	9.53	10.08	9.85
7	11.55	10.82	10.65
28	14.24	13.51	12.80

过渡孔($10 \text{ nm} \leq D < 100 \text{ nm}$)、毛细孔($100 \text{ nm} \leq D < 1000 \text{ nm}$)及大孔($D \geq 1000 \text{ nm}$)^[21].不同养护气压下水泥砂浆的孔隙分布及占比见图5.由图5可见, $D < 100 \text{ nm}$ 的孔隙更易受到养护气压的影响,其占比随养护气压降低而增大的幅度最大.这是由于低养护气压下水泥水化速率较慢,C-S-H凝胶等水化产物的生成量减小,微观结构变得疏松多孔,水泥基体对骨料的包裹性产生劣化.

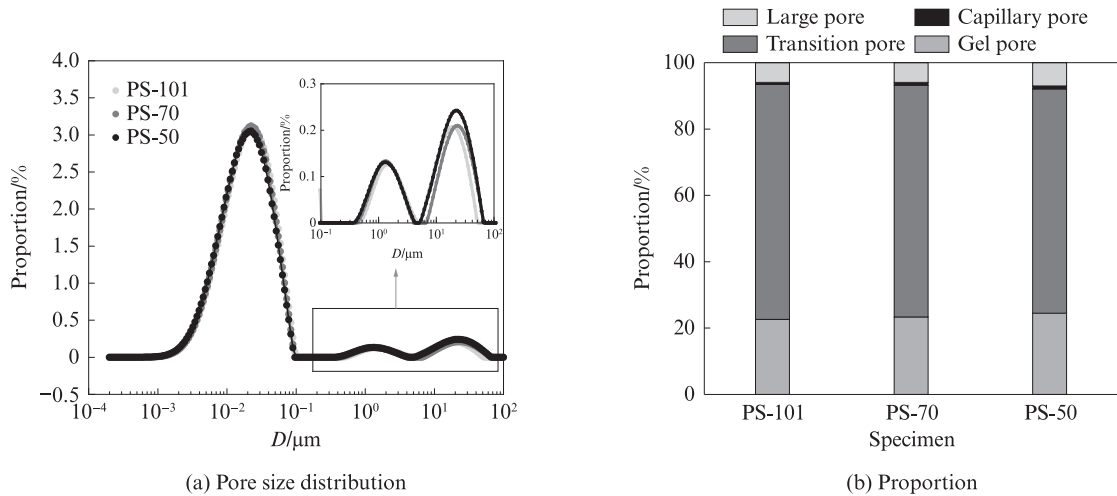


图5 不同养护气压下水泥砂浆的孔隙分布及占比

Fig. 5 Pore size distribution and proportion of cement mortars under different curing atmospheric pressures

2.5 低环境气压对毛细吸水性能的影响

不同环境气压下水泥砂浆的毛细吸水性能见图6.由图6可见:在相同环境气压下,水泥砂浆累计吸水量随养护气压降低而增大,这是因为养护气压越低,试件水化越不充分,孔隙内部水化产物密实度越差,毛细孔的数量显著增多,孔隙连通性增加,吸水量增大;水泥砂浆累计吸水量及吸水速

率均随环境气压降低而显著减小,试件初始饱和点(试件 t 时刻吸水速率较前一时刻明显减少的点)随环境气压降低而发生明显滞后,吸水率曲线逐渐趋于平缓.分析其原因,可能是因为低环境气压下,单侧封闭孔隙内环境气压差减小,使得水分迁移动力减弱,致使达到相同吸水量所需时间明显延迟.

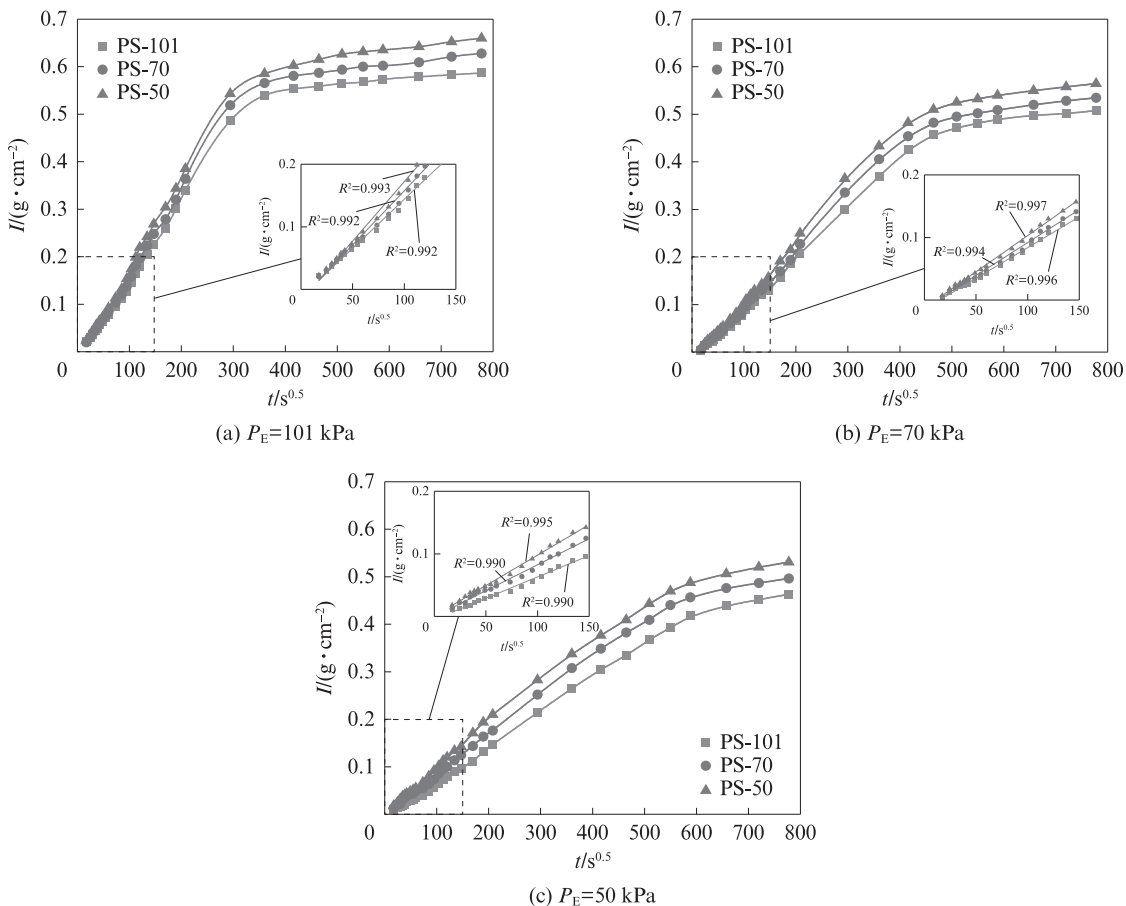


图6 不同环境气压下水泥砂浆的毛细吸水性能

Fig. 6 Capillary water absorption property of cement mortars under different curing atmospheric pressures

2.6 机理分析

2.6.1 环境气压对毛细水传输的影响

水泥基材料内部孔隙可分为两端连通、单侧封闭及全封闭3类.对于两端连通的毛细管来说,当达到平衡时,液面不再上升.由于两端连通的毛细管内、外气压相等,毛细水的迁移与大气压力无关,仅与重力有关.此时毛细水的上升高度 H 为:

$$H = \frac{2\gamma \cos \delta_E}{\rho g R} \quad (3)$$

式中: γ 为表面张力; δ_E 为内壁接触角; g 为重力加速度; R 为毛细管内径.

对于单侧封闭的毛细管来说,其内外气压不相等,毛细水迁移现象也因此受到明显影响.假定毛细管内部气压为定值,简化后毛细管内水分迁移现象示意图见图7,图中 P_0 为标准大气压,其值为101 kPa.当环境气压为101 kPa时,毛细管内部B点的压强等于外部大气压强,A点压强由水压 u_w 和气压 u_a 两部分组成.由Laplace附加压力公式,常压环境(AP)下紧挨液面处A点的压强 P_A 为:

$$P_A = P_0 - \frac{2\gamma \cos \delta_E}{R} \quad (4)$$

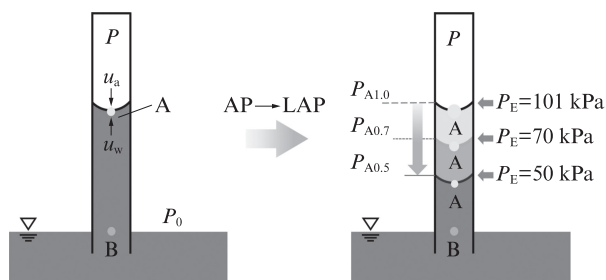


图7 不同环境气压下单侧封闭毛细管内水分迁移现象示意图

Fig. 7 Water migration in unilateral closed capillary under different environmental atmospheric pressures

其他条件不变的情况下,低环境气压(LAP)下毛细管内部液面处A点的压强 P_A 为:

$$\begin{cases} P_{A1.0} = 1.0P_0 - \frac{2\gamma \cos \delta_E}{R} \\ P_{A0.7} = 0.7P_0 - \frac{2\gamma \cos \delta_E}{R} \\ P_{A0.5} = 0.5P_0 - \frac{2\gamma \cos \delta_E}{R} \end{cases} \quad (5)$$

式中: $P_{A1.0}$ 、 $P_{A0.7}$ 和 $P_{A0.5}$ 分别为环境气压为101、70、50 kPa下毛细管内部液面处A点的压强.

随着环境气压的降低,液面处A点的压强 P_A 也随之减小,气压对水分迁移的贡献减弱,因此表现出水分迁移速率变慢、吸水量减小的现象.此外,低养护气压下水泥基材料内部各尺寸孔隙均有劣化,孔

隙连通性及单侧封闭孔数量增加,因此其达到饱和时所需时间明显滞后.

2.6.2 长期吸水行为预测

由图6可知,不同环境气压下试件在达到初始饱和点之前,吸水量随吸水时长均呈线性增长,即吸水率恒定.以试件PS-101为例,常压环境气压(101 kPa)下吸水率为基准,计算不同环境气压下试件的相对吸水率 k ,结果见图8.由图8可见,不同环境气压下试件PS-101的相对吸水率均呈现出与吸水量无关的恒定值,且随环境气压降低而减小.

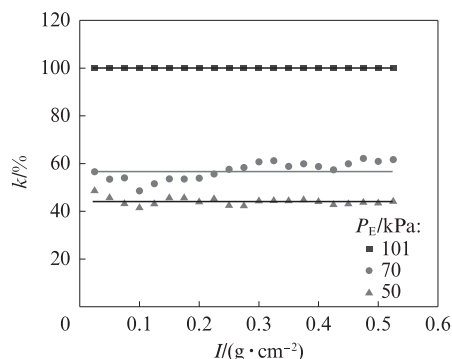


图8 不同环境气压下试件PS-101的相对吸水率

Fig. 8 Relative water absorption of specimen PS-101 under different environmental atmospheric pressures

基于不同环境气压下水泥砂浆毛细吸水性能的试验结果,低环境气压下水泥基材料吸水量与吸水时间的关系可以表示为式(6).在间断一维吸水情况下,要达到相同的吸水量,低环境气压下所需吸水时间 t_{LAP} 为常压环境下试样吸水时间 t_{AP} 的 k^{-2} 倍(见式(7)). k 可通过分析常压环境下水泥基材料的短期吸水率得到.

$$I = kS(\theta) \sqrt{t} \quad (6)$$

$$t_{LAP} = \frac{t_{AP}}{k^2} \quad (7)$$

式中: S 为吸水率; θ 为饱和度.

对于水灰比为0.4的水泥砂浆,当环境气压为70、50 kPa时, k 值分别约为0.59、0.46.这表明在70、50 kPa环境气压下分别需要大约2.87、4.73 d才能吸收与常压环境下(101 kPa)在1.00 d的吸水量相同.由此也很好说明了低环境气压下水泥基材料水化进程滞后的主要原因.此外,可基于常压环境下水泥基材料的短期吸水行为来粗略预测低环境气压下水泥基材料的长期吸水行为,这对高原地区工程的实际应用和室内测量具有较高的理论和实际价值.

3 结论

(1)低养护气压延缓了水泥水化进程,水泥基材

料力学强度增长区间明显滞后,在3~7 d龄期时出现明显的水化平台期,且养护气压越低,影响效果越明显.水泥基材料力学强度、主要水化产物的生成量及生成速率均随养护气压降低而显著减小.

(2)C-S-H生成量在低养护气压下显著降低,孔隙之间连通性相应增加,使得孔隙结构产生劣化,其中凝胶孔数量随养护气压降低而增长幅度最大.

(3)低环境气压会加速水泥基材料内部水分散失,孔隙内液面处压强 P_A 随环境气压降低而减小,环境气压对水分迁移的贡献减弱,因此表现出吸水速率变慢、吸水量减小的现象,环境气压越低影响效果越显著.

(4)水泥基材料的相对吸水率 k 为与吸水量无关的恒定值,且随环境气压降低而减小.在不间断一维吸水情况下,要达到相同的吸水量,低气压环境下所需吸水时间为常压环境下的 k^{-2} 倍.

参考文献:

- [1] 李林,叶铜,刘状壮.低气压养护对水泥砂浆微观孔隙及抗渗性能的影响[J].建筑材料学报,2023,26(8):823-830.
LI Lin, YE Tong, LIU Zhuangzhuang. Effect of low air pressure curing on micropore structure and impermeability of cement mortar [J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(8): 823-830. (in Chinese)
- [2] 李雪峰,付智.低气压环境对混凝土含气量及气泡稳定性的影响[J].硅酸盐学报,2015,43(8):1076-1082.
LI Xuefeng, FU Zhi. Effect of low-pressure of environment on air content and bubble stability of concrete[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(8): 1076-1082. (in Chinese)
- [3] VAN LANDEGHEM M, D'ESPINOSE DE LACAILLERIE J B, BLÜMICH B, et al. The roles of hydration and evaporation during the drying of a cement paste by localized NMR [J]. Cement and Concrete Research, 2013, 48: 86-96.
- [4] ZENG X H, LAN X L, ZHU H S, et al. Investigation on air-voids structure and compressive strength of concrete at low atmospheric pressure [J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 122: 104139.
- [5] GE X, GE Y, LI Q F, et al. Effect of low air pressure on the durability of concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 187: 830-838.
- [6] SHI Y, YANG H Q, ZHOU S H, et al. Effect of atmospheric pressure on performance of AEA and air entraining concrete [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2018, 2018: 6528412.
- [7] 何锐,王铜,陈华鑫,等.青藏高原气候环境对混凝土强度和抗渗性的影响[J].中国公路学报,2020,33(7):29-41.
HE Rui, WANG Tong, CHEN Huaxin, et al. Impact of Qinghai-Tibet plateau's climate on strength and permeability of concrete [J]. China Journal of Highway and Transport, 2020, 33(7): 29-41. (in Chinese)
- [8] 李扬,王振地,薛成,等.高原低气压对道路工程混凝土性能的影响及原因[J].中国公路学报,2021,34(9):194-202.
LI Yang, WANG Zhendi, XUE Cheng, et al. Influence of low air pressure on the performance of concrete in road engineering [J]. China Journal of Highway and Transport, 2021, 34(9): 194-202. (in Chinese)
- [9] 李立辉,陈歆,田波,等.大气压强对混凝土引气剂引气效果的影响[J].建筑材料学报,2021,24(4):866-873.
LI Lihui, CHEN Xin, TIAN Bo, et al. Effect of atmospheric pressure on air-entraining performance of air-entraining agent of concrete[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(4): 866-873. (in Chinese)
- [10] 杜振兴,余伟,左文强,等.高原低气压环境对引气砂浆孔结构的影响机理[J].硅酸盐学报,2023,51(5):1174-1180.
DU Zhenxing, SHE Wei, ZUO Wenqiang, et al. Mechanism of influence of low atmosphere pressure on pore structure of air-entraining mortar in plateau region[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2023, 51(5): 1174-1180. (in Chinese)
- [11] 刘旭,陈歆,李立辉,等.负压成型水泥基材料孔结构特征[J].哈尔滨工业大学学报,2021,53(9):26-33.
LIU Xu, CHEN Xin, LI Lihui, et al. Characterization of pore structure of cement-based materials produced in negative pressure [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2021, 53(9): 26-33. (in Chinese)
- [12] LAN X L, ZENG X H, ZHU H S, et al. Experimental investigation on fractal characteristics of pores in air-entrained concrete at low atmospheric pressure [J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 130: 104509.
- [13] LIU Z Z, LOU B W, SHA A M, et al. Microstructure characterization of Portland cement pastes influenced by lower curing pressures [J]. Construction and Building Materials, 2019, 227: 116636.
- [14] 左胜浩,元强,黄庭杰,等.低气压环境下硬化水泥浆体的水分传输特性[J].硅酸盐学报,2023,51(5):1104-1114.
ZUO Shenghao, YUAN Qiang, HUANG Tingjie, et al. Moisture transfer characteristics of hardened cement pastes in low air pressure [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2023, 51(5): 1104-1114. (in Chinese)
- [15] CHEN X, LIU X, LI L H, et al. Hydration and pore structure of non-airentrained cement-based materials prepared under low air pressure [J]. Materials Reports, 2022, 36(12): 20100140.
- [16] 关斌,张鹏鑫,邱继生,等.冻融环境下活化煤矸石粉混凝土毛细吸水性能[J].建筑材料学报,2023,26(5):483-491.
GUAN Xiao, ZHANG Pengxin, QIU Jisheng, et al. Capillary water absorption properties of activated coal gangue powder concrete in freeze-thaw environment [J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(5): 483-491. (in Chinese)
- [17] 王俊洁,薛善彬,张鹏,等.引气剂对冻融循环前后砂浆毛细吸水规律的影响[J].建筑材料学报,2022,25(10):1007-1014.
WANG Junjie, XUE Shanbin, ZHANG Peng, et al. Effect of air entraining agent on capillary water absorption of mortar before and after freeze-thaw cycle[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(10): 1007-1014. (in Chinese)