

PC-CSA 复合水泥收缩特性与微观结构

崔素萍, 郑焱, 王子明, 王亚丽

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘要: 为了解决水泥混凝土普遍存在的收缩开裂问题,研究了硅酸盐-硫铝酸盐(Portland cement and calcium sulfoaluminate cement, PC-CSA)复合水泥化学收缩、自收缩和干燥收缩的机理及影响因素,通过微观形貌扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、孔结构分析等手段对复合水泥浆体微观结构进行表征,对比普通硅酸盐水泥与 PC-CSA 复合水泥,揭示了不同矿物组成的水泥基材料的收缩特性与水泥基材料微观结构的对应关系. 结果表明:化学收缩直接由水泥矿物组成决定,相比于自收缩,膨胀组分的加入对干燥收缩的影响最小. 自收缩特性同时受到水泥内部相对湿度和水化产物组成及结构的影响. 运用 SEM 图像定量分析水泥的孔隙率,通过此研究得到了一个图像选取区域的最佳范围:矿物 30% ~ 45%,该范围与水泥水化程度密切相关. 分析了水化过程中水泥浆体孔结构的变化规律,发现膨胀组分的加入会改变水泥初期孔结构,同时验证了水化 1d 时复合水泥表现出明显的微膨胀现象,与实际测量的体积变化规律吻合.

关键词: 复合水泥; 体积稳定性; 收缩特性; 孔结构

中图分类号: TQ 172

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2018)04-0602-09

doi: 10.11936/bjtxb2017090037

Shrinkage Characteristics and Microstructure of Portland and Calcium Sulfoaluminate Composite Cement

CUI Suping, ZHENG Yan, WANG Ziming, WANG Yali

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: In order to solve the problems of shrinkage and creep in concrete, a research of mechanism and impact factors of chemical shrinkage, autogenous shrinkage and drying shrinkage in PC-CSA composite cement, was conducted in this paper. SEM and MIP were used to perform the properties of Portland cement and calcium sulfoaluminate composite cements. The relationship between shrinkage of microstructure and strength, and the effects of cement phase content were discussed though a comparative study between OPC and PC-CSA composite cement. Results show that chemical shrinkage can be changed directly by adding expansive components. The effects of autogenous shrinkage are bigger than that of drying shrinkage. There is a new method to testing porosity by SEM. The critical range of the best yield of unhydrated cement mineral is 30% - 45% obtained from comparing the results of MIP. The pore structure is changed and micro-expansion appears by adding expansive components at hydration one day. It is consistent with the actual measurement results of cement volume changes.

Key words: composite cement; volume stability; shrinkage characteristics; pore structure

收稿日期: 2017-09-19

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(2141001)

作者简介: 崔素萍(1964—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事水泥基材料、生态环境材料方面的研究, E-mail: cuisuping@bjut.edu.cn

水泥基材料随着水化反应的进行会表现出整体体积收缩的现象,导致混凝土建筑普遍存在收缩开裂问题^[1]。该现象的产生不仅会破坏混凝土的整体性,大大降低耐久性,也可能使结构承载力下降、混凝土或钢筋腐蚀以及某些功能的弱化或丧失。影响水泥混凝土收缩的因素很多,主要包括水泥用量、集料的性质、水胶比、环境温湿度、试件的形状和尺寸、养护条件等^[2]。由于实际混凝土结构的形状、配制条件和原材料各不相同,结构所处环境温湿度千差万别,准确预测实际结构一定龄期时的收缩特性很困难。

通过多年研究人们对混凝土收缩的原因已经形成共识,主要包括与环境相关的干燥收缩、温度收缩、碳化收缩^[3-5],以及其内部由于水化反应生成水化硅酸钙(calcium-silicate-hydrate, C-S-H)凝胶导致的化学收缩^[6-7]。其中受外界环境影响的因素可以通过养护来调节,而改善化学收缩则难度最大。目前针对混凝土收缩开裂的最有效的解决方法之一是加入膨胀组分来补偿其因水泥水化反应导致的收缩开裂^[8]。其中应用最多的膨胀源是钙矾石,其主要原理是水化反应生成钙矾石的过程中组分体积增加可提高水泥混凝土的体积稳定性^[9-10]。

本文针对水泥混凝土收缩开裂问题,选用硅酸盐-硫铝酸盐(Portland cement and calcium sulfoaluminate cement, PC-CSA)复合水泥为研究对象,选用先进的测试方法分别研究水泥基材料不同种类的收缩特性,并与普通硅酸盐水泥对比研究几种收缩特性与水泥基材料矿物组成、微观孔结构及宏观力学性能的对应关系。深入分析复合水泥中膨胀组分的加入对水泥基材料收缩特性及体积变化的作用机理。

1 原材料性能与试验方法及原理

1.1 原材料

本研究的试验原材料主要包括山东曲阜中联水泥有限公司生产的普通水泥(ordinary Portland cement, OPC)、河北省唐山北极熊特种水泥股份有限公司生产的 CSA 膨胀剂、标准砂、去离子水等。OPC 与 CSA 膨胀剂的化学组成如表 1 所示。文中所用的复合水泥体系 C1 和 C2 是通过 OPC 和 CSA 高效膨胀剂复配得到的。通过 X 射线荧光光谱仪(X-ray fluorescence, XRF)及 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)确定了本文中应用的 PC-CSA 复合水泥的矿物组成,结果如表 2 所示。

表 1 OPC 和 CSA 膨胀剂的化学成分及其质量分数

Table 1 Chemical compositions and mass fraction of OPC and CSA

类型	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	SO ₃
PC	64.48	4.39	20.45	3.01	0.89	0.24	0.34	1.66	2.83
CSA	57.21	9.46	3.35	0.53	0.1	0.05	0.44	2.42	23.48

表 2 水泥体系矿物组成及其质量分数

Table 2 Phase content and mass fraction of different cement systems

体系	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₄ A ₃ \bar{S}	G	C \bar{S}
OPC	63.7	6.7	5.6	7.7		4.1	1.6
C1	61.87	6.5	5.53	7.47	0.42	4.12	2.8
C2	60.03	6.3	5.47	7.24	0.84	4.14	3.9

1.2 试验方法

1) 化学收缩测试。按照 ASTM C1608—2007 *Standard Test Method for Chemical Shrinkage of Hydraulic Cement Paste* 进行测试。测试样品的制备及装置如图 1 所示。采用的胶凝材料配比按照不同的复合水泥矿物组成进行设计,水胶比 0.35。

2) 干燥收缩测试。按照水泥体系矿物组成的配比,采用水胶比 0.35,制备水泥净浆试样。每组 3

个试样,在 10 mm × 10 mm × 40 mm 的试模中成型,养护 1 d 后拆模,在标准条件下(温度(20 ± 1)℃的水中)养护 1 d,测定初长后,移入恒温恒湿室中(温度(20 ± 2)℃、湿度 50% ± 5%)养护,在不同龄期测定净浆的长度,样品及测试仪器如图 2 所示。

3) 自收缩测试。按照 ASTM C1698—2009 *Standard Test Method for Autogenous Strain of Cement Paste and Mortar* 进行测试。采用封闭环境连续测试

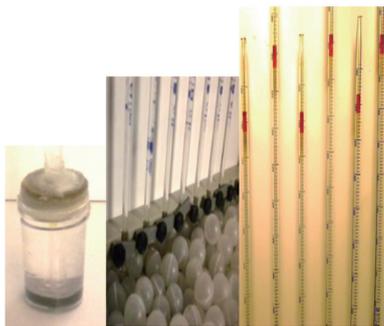


图1 水泥净浆化学收缩测试示意图

Fig.1 Schematic diagram of chemical shrinkage test of cement paste

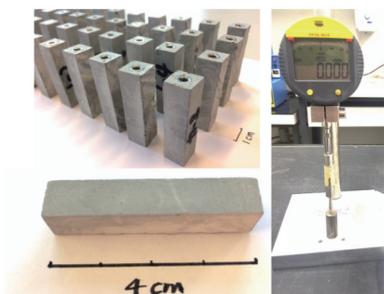


图2 水泥净浆干燥收缩测试试样及测试方法

Fig.2 Test specimen and test method for drying shrinkage of cement paste

和 20 °C 恒温油浴, 如图 3 所示。

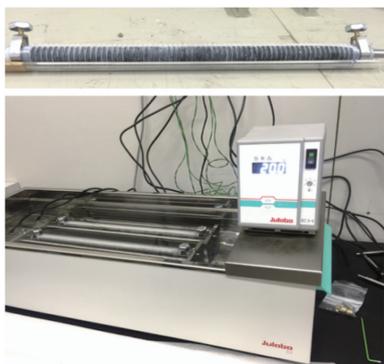


图3 水泥净浆自收缩测试示意图

Fig.3 Schematic diagram of autogenous shrinkage test of cement paste

4) 微观孔结构测试. 采用压汞法 (mercury intrusion porosimetry, MIP) 对不同龄期的硬化水泥浆体的孔结构进行了表征. 所用的仪器为 Thermo Scientific Pascal 140 和 440 压汞仪. 通过 MIP 结果可以确定试样的总孔体积、孔径分布等信息.

1.3 对比分析 3 种收缩特性的测定方法及原理

综合目前已有的相关测试手段, 本文选用的 3 种收缩测定方法都拥有较高的准确性及可重复性.

接下来根据它们的测定原理对比分析这 3 种测定方法的特点及优势.

针对化学收缩测试方法而言, 从控制试样的质量、水泥浆体的厚度、水浴温度、密封装置等方面来最大程度地优化了化学收缩的产生环境. 与另外 2 种收缩测定方法相比, 其准确度非常高, 缺点是样品制备难度大. 其通过观察滴管中液体变化的高度来计算体积变化率. 本文应用的干燥收缩测定方法则是目前最常用的方法之一, 其操作简单但准确度不如另外 2 种, 因此要进行大量的平行实验来提高测定结果的准确性. 其主要原理是通过测定试样长度的变化来计算体积变化率. 但由于在此条件下进行的干燥收缩测定没办法排除其他因素而产生的收缩, 主要包括温度收缩和自收缩, 因此该方法主要用来表征环境湿度对水泥体积变化的影响. 本文选用的自收缩测定法可以实现连续测定, 且结果准确率高. 由于水泥本身水化过程的复杂性, 虽然选择了恒温测定, 但该方法同样不能排除早期水泥放热膨胀等因素对体积变化的影响. 考虑到终凝前水泥自收缩导致后期收缩开裂的影响较小, 因此选定水化 10 h 后进行测定, 暂不考虑前期自收缩的影响.

2 复合水泥不同种类收缩特性分析

2.1 化学收缩

图 4 为随着水化时间变化, 3 种体系的水泥化学收缩程度曲线. 可以看出, 水化初期化学收缩增长迅速, 水化反应 3 d 后 3 条曲线逐渐趋于平缓, 且 OPC 的化学收缩程度小于另外 2 种复合水泥. 从矿物组成角度分析原因, 复合体系与 OPC 不同之处是膨胀组分的加入, 因此水化过程中会生成更多的钙矾石. 且对比 C1 和 C2 的化学收缩曲线, 发现 C2 明显大于 C1, 综上可以推断出钙矾石的生成量会直接影响化学收缩程度, 即钙矾石生成量越大, 化学收缩程度越大.

此结论与化学收缩的产生机理吻合^[11]. 已知在水泥的水化过程中, 无水的熟料矿物转变成水化物, 固相体积逐渐增加, 但水泥-水体系的总体积却在不断减小, 结合水泥矿物的水化反应过程可以计算得到不同矿物的化学收缩量. 具体的计算方法如下: 根据物质守恒原理, 将各矿物的水化反应式配平, 满足反应物总质量与产物总质量相等. 假设所有矿物水化反应完全. 化学收缩量 V_{CS} 等于矿物和水的总体积与反应生成物总体积的差, 计算方法如式(1)所示. 单位质量的矿物化学收缩量 (chemical

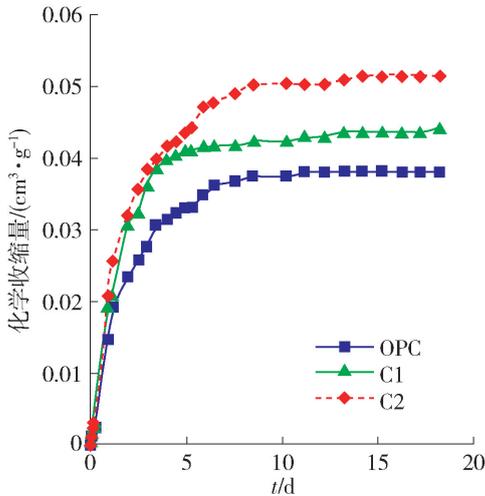


图4 3种水泥体系的化学收缩测定曲线

Fig. 4 Chemical shrinkage as a function of time for three cement systems

shrinkage, CS)的计算方法为

$$V_{CS} = V_C + V_W - V_{hy} \quad (1)$$

$$CS = V_{CS}/M = (V_C + V_W - V_{hy})/M \quad (2)$$

式中: V_{CS} 为化学收缩量(cm^3); V_C 为水泥矿物体积; V_W 为水的体积; V_{hy} 为水化产物总体积;CS为单位质量的矿物化学收缩量(cm^3/g); M 为反应矿物的单位质量(g/mol).通过以上方法计算水泥体系几种矿物单位质量化学收缩值量,由大到小依次为: $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}$.

可见,膨胀组分CSA的增加可以提高水泥的化学收缩.已知钙矾石是主要的水泥体积膨胀源,此部分表现出明显的化学收缩似乎不合理,但实际上则并不矛盾.导致这一问题出现的根本原因是化学收缩定义的研究体系与水泥混凝土整体体积变化的体系不同.

从化学收缩的定义可知,计算化学收缩时水泥和水的体积共同组成了体系体积总和,水泥终凝后内部未反应的水会随着水化反应的进行而不断地消耗,而消耗掉的水所占空间会形成孔隙,此时水泥的化学收缩并不会完全地展现在水泥宏观体积变化上,更多地表现为水泥内部孔隙的变化^[12].而单独考虑固体体积的变化情况可知,随着矿物的水化,其固体的体积是不断增加的,这也是随着水化反应进行,水泥内部孔隙被填充的原因.因此化学收缩是以(水泥矿物+水)为整体研究体积变化的;而水泥混凝土宏观体积变化率则从水泥初凝开始计算,以水化产物固体体积为研究对象.为解开此疑团,对不同水化矿物的体积变化率进行了深入研究.

根据式(3)计算水泥矿物 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 、 C_3A 、 C_4AF 、 C_3S 、 C_2S 水化过程中固体体积变化率,用

$$\eta = (V_r - V_p)/V_r \quad (3)$$

表示.式中: V_r 为参与反应的固体体积总量; V_p 为产物固体体积总量.计算结果如图5所示.对比几种矿物的 η 值可知, C_3S 和 C_2S 水化反应固体体积增大率相近且明显小于 C_3A 、 C_4AF 和 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, C_3A 的 η 值最高.已知水化产物C-S-H凝胶、CH和钙矾石等所有水化产物都具有孔隙填充的能力,但不是所有的水化产物都存在膨胀特性^[13].可以生成钙矾石的3种矿物 C_3A 、 C_4AF 和 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 在水化过程中对水泥浆体孔隙的填充能力更大,且钙矾石晶体生成过程产生膨胀压力导致水泥体系宏观体积膨胀.可见,虽然钙矾石生成由于消耗更多的水从而产生更大的化学收缩,但这与钙矾石晶体生长导致水泥浆体体积膨胀并不冲突.综合以上关于水泥基材料化学收缩的研究结果可知,水泥材料化学收缩特性与矿物组成密切相关.

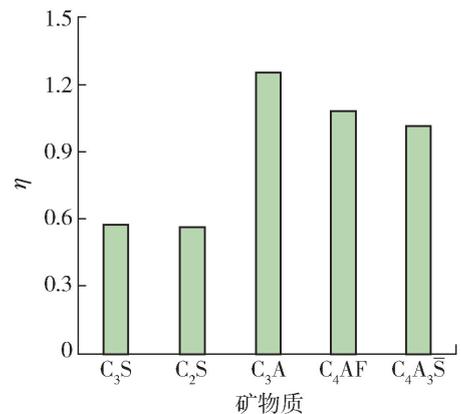


图5 不同水泥矿物水化过程固体体积变化率

Fig. 5 Solid volume change rate of different minerals during hydration

2.2 自收缩

目前自收缩的测量方法分为长度法和体积法2种.本文选用的ASTM C1698综合了体积形变检测和线性形变检测的优点,采用特质的螺纹模板,能将体积形变转化为线性形变,既能立即测量新拌水泥浆体的形变,也能避免体积检测带来的误差.为了减少水化初期体系终凝前体积变化过大带来的误差,统一选择在试样成型10h后开始计时测量.对比研究OPC与C1、C2复合水泥自收缩性能,结果如图6所示.3组试样的测试结果表明,3种水泥体系的体积都表现出先膨胀后收缩的变化趋势.对比C1和C2可知,随着膨胀组分的增加,水泥体积收缩

趋势减小,且早期3个试样表现出的膨胀程度C1和C2明显大于OPC.另一个明显的现象为水化早期C1、C2体积膨胀最大峰值出现时间晚于OPC.由于3个体系的水灰比相同,且封闭条件下体系与外界没有水交换,因此,不同水泥体系初期膨胀率的不同可以归因于体系中钙矾石的生成量大于OPC中钙矾石的生成量.对于复合体系体积膨胀最大值峰出现晚于OPC的现象,可以结合C₃A的水化机理进行分析.通过分析复合水泥组成可知,C1和C2体系中石膏的质量分数明显高于OPC.C₃A在此条件下水化生成的钙矾石会在其表面形成一个连续的包覆层,从而阻止SO₄²⁻、OH⁻以及Ca²⁺的扩散,减慢了反应,造成了一个诱导期,且石膏越多诱导期越长^[14-15].

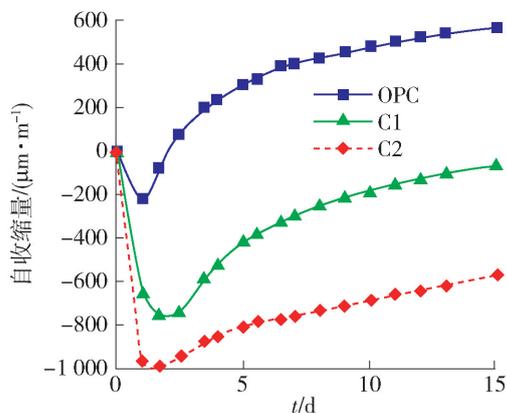


图6 硅酸盐体系与复合体系水泥的自收缩性能

Fig. 6 Autogenous shrinkage as a function of time for different systems

初期由于水化反应剧烈,放热量大,同样会导致体积为膨胀,而此部分膨胀到了水化后期温度下降后会转变成热收缩.考虑到本测试方法是在恒温油浴锅中进行的,因此可通过测定油浴锅初期的温度变化来表征水化初期水泥试样的放热情况,结果如图7所示.图7记录了水化早期12 h内试样的放热情况,水化初始阶段反应大量的放热导致温度升高,但持续1.25 h左右后趋于稳定,不再出现明显的温度变化情况.而这一结果与3种水泥体系的水化热测定结果十分吻合.说明膨胀组分的加入对水泥体系水化热及反应速率的影响很小;水化初期热膨胀主要发生在水泥初凝之前,且3种水泥体系的温度变化没有明显差别.因此,在讨论自收缩特性时暂且不考虑热膨胀的影响.直接用该结果来对比分析3种水泥体系由于组成不同而带来的自收缩差别.

依据水泥水化过程微观结构变化机理,可以解

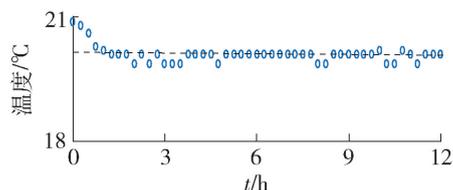


图7 水泥水化初期自收缩过程中环境温度曲线

Fig. 7 Trend of environment temperature change during cement autogenous shrinkage at early ages

释随着水化反应的进行,膨胀组分的质量分数越大,水泥体系自收缩曲线变化趋势越平缓这一现象产生的原因,其与水泥内部结构及相对湿度变化密切相关^[16-17].主要原因有:首先,在复合体系中水化产物里钙矾石比例大于OPC,这导致了单位质量中C-S-H凝胶的质量分数减少.当系统相对湿度下降时,后期体系的自收缩主要依靠C-S-H凝胶吸附水分子层厚度的减小,相应层间排斥力减小,在范德华力作用下C-S-H凝胶粒子之间的距离变小而产生收缩^[18].因此C-S-H凝胶生成量少了,其层间用于储存水的空间减小,自收缩动力减小.其次,钙矾石的生成会填充水泥浆体内部的孔隙,导致自收缩过程中受到了空间位阻作用并减小了毛细孔压力,从而减小了水泥的自收缩程度.水化反应初期水泥体系自收缩受到体系矿物组成的影响很大,而对水化后期自收缩特性的影响很小.可见,水泥的自收缩特性同时受到水泥基材料内部相对湿度的制约.

2.3 干燥收缩

在水泥基材料早期收缩中,主要的宏观体积变化是由自收缩和干燥收缩决定的.其中干燥收缩是指塑性阶段结束后由于水分的迁移和散失引起的收缩.在实际设计和施工中,如果没有充分估计干燥收缩的影响,可能导致结构构件的开裂或弯曲.因此本文对比研究了OPC、C1和C2体系的干燥收缩特性.实验过程中,控制环境的相对湿度为50%.所得结果如图8所示.

实验结果表明,在水化反应早期,C1和C2出现了较为明显的短暂膨胀阶段,其膨胀程度接近且明显大于OPC.随着水化反应的进行,三体系的干燥收缩增加程度相似,且变化趋势不存在如自收缩中的明显差别,可见在水分不足的情况下,膨胀组分的加入并没有给水泥体系干燥收缩带来太大的影响.对比OPC和C1、C2的干燥收缩变化趋势,可分为3个阶段:第1阶段($T \leq 3$ d),此时含有膨胀组分的由于钙矾石更多的生成而表现出明显的膨胀特性.第

2 阶段(3 d < T ≤ 7 d), 此阶段 OPC 逐渐表现出了明显的收缩性能, C1 和 C2 虽然也表现出明显的收缩趋势, 但收缩程度非常接近. 原因是干燥条件下水分会从水泥孔隙及表层向外传递, 水化反应后期水泥内部接近中心部分的浆体含水量仍然很高^[19], 因此还有一部分钙矾石在此阶段生成. 第 3 阶段(T > 7 d), OPC 仍保持着一定的干燥收缩, 不仅如此, C1 和 C2 的干燥收缩率也拉开了差距. 究其原因, 后期水化反应减缓, 其内部浆体主要的收缩机理更接近自收缩. 如以上关于自收缩机理的分析, C2 中钙矾石的生成量及 C-S-H 凝胶的结构变化导致其收缩程度减小. 可见, 自收缩与干燥收缩关系密切.

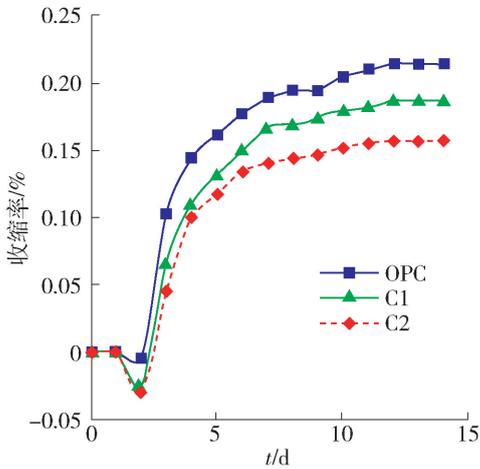


图 8 3 组体系的干燥收缩特性

Fig. 8 Drying shrinkage as a function of time for different systems

3 水泥收缩特性与微观孔结构变化的关系

3.1 对比分析水泥的 3 种收缩特性

已知本文选用的 3 种收缩测定方法的起始点不同, 将三者综合分析的目的在于对比研究相同水泥体系中 3 种收缩特性水化过程中的变化趋势及半定量地表征它们的变化程度, 同时对比不同水泥体系中 3 种收缩特性整体变化趋势的差别. 由于几种收缩特性的测试方法不同, 因此实验数据的单位存在差别, 首先需要统一数据的单位. 本文选择化学收缩的计量单位 cm^3/g 作为几种收缩的计量标准. 通过将 3 种方法得到的收缩测试结果进行整合比较, 得到的结果如图 9 所示.

以 OPC 和 C2 为例, 水化 1 d 内, 3 种收缩中比重最大的实际是化学收缩, 其中化学收缩量是另外 2 种收缩的 7~10 倍. 但由于其收缩主要表现为水泥内部孔隙的形成, 因此宏观上看来比重最大的是

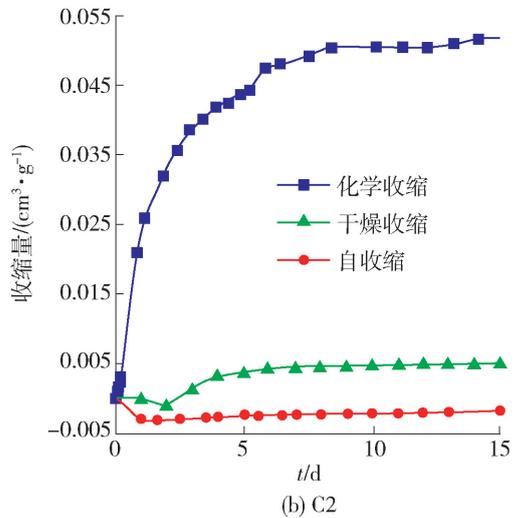
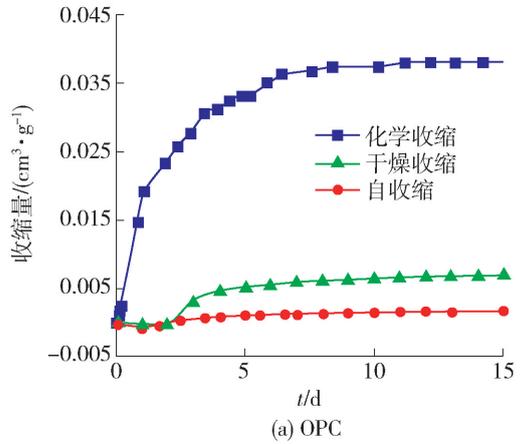


图 9 不同体系 3 种收缩的对比分析

Fig. 9 Compare the different kinds of shrinkage of three systems

自收缩. 而在水化初期由于水泥内部相对湿度很高, 因此自收缩的比重较大. 到了后期由于水分的转移和消耗, 干燥收缩的特性才慢慢显现出来. 同时平行对比 2 组试样不同收缩的变化趋势可知, 虽然这 3 种收缩特性变化整体趋势相同, 但膨胀组分的增大对自收缩和化学收缩影响较大, 对干燥收缩的影响较小.

3.2 水泥微观孔结构的变化规律

已有研究理论指出, 化学收缩与自收缩的差与水泥孔隙率大小相等^[20-21]. 该理论是在封闭条件下提出的. 而对于实际生产过程而言, 满足封闭条件的情况很少, 多数都存在与环境交换水的情况. 但收缩特性与微观结构的变化存在密切联系仍然成立. 因此, 本节主要讨论了水泥体系微观孔结构的变化规律, 从而解释水泥宏观体积变化的规律. 此部分主要运用了 SEM 和 MIP 两种方法来分析水泥的孔结构.

在使用 SEM 图像还原水泥水化过程中微观孔隙演变过程的同时,本文通过 SEM 图像二次处理对不同水化时间的水泥孔隙率进行定量分析. 具体方法如下:选择水泥试件矿物分布较为均匀的区域进行 SEM 图像分析. 结合图像中物相分析结果可以视黑色的孔洞部分为水泥浆体的孔隙. 运用 Photoshop 软件对所得到的 SEM 图像中孔隙部分进行标红处理. 选取的灰度阈值为 40,将小于此阈值的部分图像区域视为孔隙. SEM 图像计算水泥孔隙率的方法,即通过计算标红部分区域占整体图像面积的百分比来表示水泥的孔隙率.

图 10 分别列举了水化反应 1、7、14 d 时 OPC 和 C2 的孔隙演变过程. 在这一系列的组图中,红色部分表示水泥浆体中的孔隙. 可以发现,随着水化时间的增加,C2 和 OPC 在不同水化时间表现出的孔隙率十分相似. 唯一可以观察到的不同是水化初期水泥浆体中 C2 体系的大孔径孔隙比例大于 OPC. 随着水化反应的进行,2 组试样的孔隙填充程度不断增加,孔隙半径也随之缩小且相比于水化 1 d 时孔隙分布也变得更加分散. 大孔径不断被填充变成分散的小孔径的过程也主要通过水化产物 C-S-H 凝胶、CH 和钙矾石来完成. 可见膨胀组分的加入改变了水泥体系早期的微观结构,且对孔隙率的变化趋势也带来了一定影响. 以上是 SEM 图像直观展现的结果. 此外,本文运用 SEM 图像分析得到了孔隙率定量值,并与试样 MIP 测定的结果进行了比较,结果如图 11 所示.

图 11 的结果显示,运用 SEM 图像计算的试样孔隙率与 MIP 测定结果随着水化反应的进行其变化趋势是相同的,但 SEM 图像计算值的准确率却差别较大. 6 幅图的计算结果中有一半的偏差小于 5%,另外一半偏差很大. 分析原因发现,偏差的大小与所选图像中未水化的矿物百分比密切相关. 通过测量结果的偏差范围确定了该方法选择图像的标准,SEM 图像中矿物的最佳范围为 30%~45%. 同时不同水化时间对应的矿物最佳值也会相应地改变,但始终保持在此范围内. 结合实际情况分析,同样很容易理解该最佳图像区域的选择范围. 若所选区域矿物过高或者水化产物 C-S-H 凝胶过高都无法准确地表征水泥内部的孔结构分布. 同时该范围也反映出真实的水化过程中不同水化时间下矿物的水化程度. 因此在实际应用中可以通过水泥的水化程度来确定 SEM 图像法计算孔隙率的矿物质量分数最佳值.

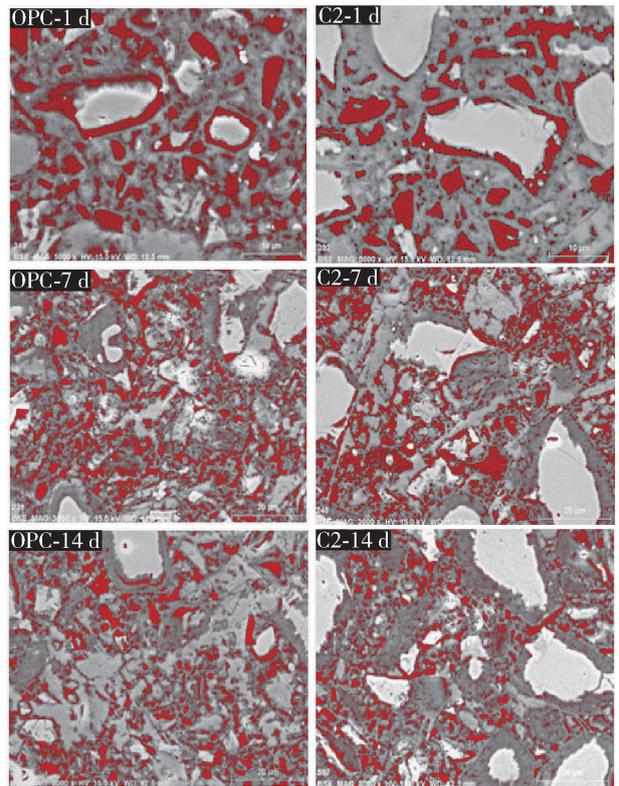


图 10 不同水化时间下 OPC 和 C2 孔隙演变图像

Fig. 10 Morphology of pore structure in OPC and C2 systems during hydration

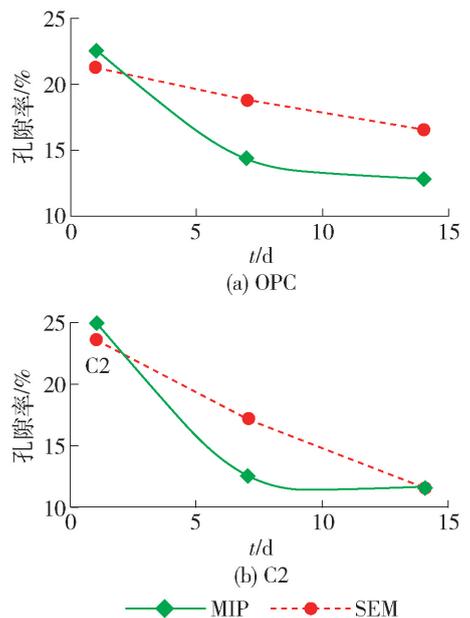


图 11 MIP 与 SEM 两种方法研究水泥孔隙率的结果对比

Fig. 11 Compare the results of porosity by MIP and SEM in two cement systems

为了进一步分析水化过程中不同水泥浆体孔结构的变化规律,测定了不同时期的孔径大小及分布情况,结果如图 12 所示.

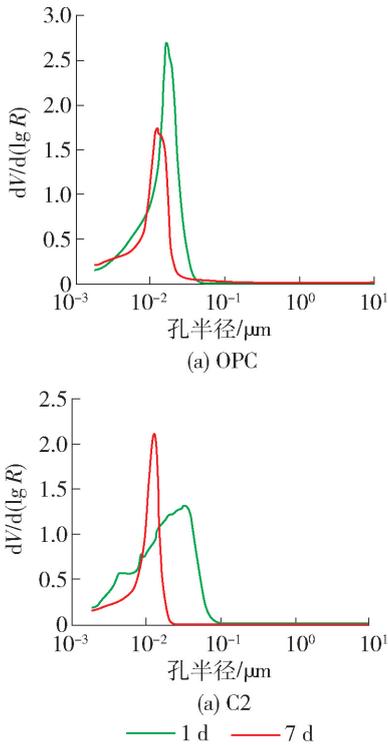


图 12 不同水化时间下 OPC 和 C2 水泥体系的孔径大小分布情况

Fig. 12 Result of pore distribution of OPC and C2 cement systems during hydration at different ages

在质量相同的情况下,早期水化程度接近的水泥体系其总体积基本相同. 但测试结果表明水化 1 d 时 C2 的孔半径及孔隙率明显大于 OPC,该结果说明此时 C2 的总体积大于 OPC,同时验证了水化 1 d 时 C2 表现出明显的微膨胀现象,与实际测量的体积变化规律吻合. 随着水化反应的进行,2 个体系的孔半径均明显地减小且孔半径更加集中,此现象也可用来表征水泥内部随着水化反应进行的孔隙填充过程.

3.3 水泥孔隙填充过程对收缩特性的影响

水泥微观结构的变化会直接改变其宏观力学性能及体积稳定性. 因此本节通过 SEM 图像分析水泥水化过程中孔结构的填充过程来说明水泥体积收缩的根本原因.

随着水化反应的进行,水泥孔隙的主要填充物是水化产物 C-S-H 凝胶、CH 以及钙矾石等. 其中 C-S-H 凝胶作为最主要的水化产物从始至终参与着孔隙建立及填充的过程. 根据生成时间的不同及形态的不同可以将 C-S-H 凝胶分为外部 C-S-H 凝胶(OP)和内部 C-S-H 凝胶(IP) 2 种^[22]. 如图 13 所示,与图(a)相比,图(b)中除了矿物表面生成致密

的内部 C-S-H 凝胶,剩下的部分有明显的孔隙填充现象,且外部 C-S-H 凝胶为主要的填充物. 结合以上关于 3 种收缩的机理可以发现,在水化过程中孔隙的填充伴随着大量的水化产物生成会减小水泥内部相对湿度,同时 C-S-H 凝胶结构的改变及毛细管应力的改变会直接影响水泥的自收缩特性. 而随着水化速率的减慢化学收缩也相应减慢. 可见,水泥孔隙填充过程时刻反映出水泥宏观体积的变化.

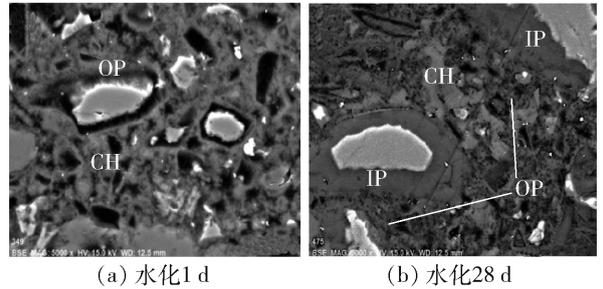


图 13 水化反应过程中水泥浆体孔隙填充过程

Fig. 13 Morphology of cement pore filling during hydration

4 结论

1) 定量分析了不同水泥体系水化过程中化学收缩、自收缩和干燥收缩,研究了水泥 3 种收缩特性的机理及影响因素. 研究表明,化学收缩直接由水泥矿物组成决定,中膨胀组分的加入直接改变了其化学收缩程度,相比于自收缩,膨胀组分的加入对干燥收缩的影响最小. 自收缩特性同时受到了水泥内部相对湿度、水化产物组成及结构的影响.

2) 本文尝试运用 SEM 图像定量分析水泥的孔隙率. 通过与 MIP 测定结果对比分析,得到一个图像选取区域的最佳范围:矿物 30% ~ 45%,该范围与水泥水化程度密切相关. 通过水泥的水化程度可以确定 SEM 图像法计算孔隙率的矿物百分比最佳值.

3) 分析了水化过程中不同水泥浆体孔结构的变化规律. 本文中的水化 1 d 时孔半径及孔隙率明显大于 OPC,说明膨胀组分的加入会改变水泥初期孔结构,同时验证了水化 1 d 时 C2 表现出明显的微膨胀现象,与实际测量的体积变化规律吻合. 通过分析水泥孔隙填充过程总结了水泥体积变化的根本原因.

参考文献:

[1] DAVIDOVITS J. Global warming impact on the cement and aggregates industries [J]. World Resource Review, 1994, 6(2): 263-278.

- [2] 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1999: 283-325.
- [3] 黄国兴, 惠荣炎. 混凝土的收缩[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982: 161-162.
- [4] ARSHAD A K, WILLIUM D C, DENIS M. Creep, shrinkage, and thermal strains in normal, medium, and high-strength concretes hydration [J]. *ACI Materials Journal*, 1997, 94(2): 156-162.
- [5] NEVILLE A M. 混凝土的性能[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983: 370-371.
- [6] TAZAWA E. Autogenous shrinkage of concrete [M]. London: Taylor & Francis Books Press, 1999: 61-67.
- [7] ALLEN A J, THOMAS J J, JENNINGS H M. Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(4): 311-316.
- [8] 刘加平, 田倩, 唐明述. 膨胀剂和减缩剂对于高性能混凝土收缩开裂的影响[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2006, 36(增刊2): 195-199.
LIU J P, TIAN Q, TANG M S. Influence of expansion agent and shrinkage reducing agent on shrinkage cracking of high performance concrete [J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2006, 36 (Suppl 2): 195-199. (in Chinese)
- [9] TELESKA A, MARROCCOLI M, PACE M L, et al. A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements [J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 53 (10): 224-232.
- [10] 钱觉时, 韦迎春, 邓铃夕, 等. 硅酸盐水泥中硫酸盐类型与作用[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(2): 163-170.
QIAN J S, WEI Y C, DENG L X, et al. Sulfates type and effects in Portland cement [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 42(2): 163-170. (in Chinese)
- [11] PIEERE M, ABDELHAFID K, AHMED L. 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.
- [12] ERIKA H. Contribution of mixture design to chemical and autogenous shrinkage of concrete at early ages [J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35: 464-472.
- [13] SANT G, LOTHENABCH B, JUILLAND P. The origin of early age expansions induced in cementitious materials containing shrinkage reducing admixtures [J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(3): 218-229.
- [14] GALLUCCI E, MATHUR P, SCRUBEVER K. Microstructural development of early age hydration shells around cement grains [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(1): 4-13.
- [15] BOUASKER M, MOUNANGA P, KHELIDJ A, et al. Free autogenous strain of early-age cement paste: metrological development and critical analysis [J]. *Advances in Cement Research*, 2008, 20(2): 75-84.
- [16] GAWIN D, WYRZYKOWSKI M, PESAVENTO F. Modeling hygro-thermal performance and strains of cementitious building materials maturing in variable conditions [J]. *Journal of Building Physics*, 2008, 31(4): 301-318.
- [17] MEJHEDE J, FREIESLEBEN H. Autogenous deformation and RH-change in perspective [J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(12): 1859-1865.
- [18] ANDREW J A, THOMAS J J, JENNINGS H M. Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement [J]. *Nature*, 2007, 6(4): 311-316.
- [19] MARIA C, GARCI J, JENNINGS H M. Examining the relationship between the microstructure of calcium silicate hydrate and drying shrinkage of cement pastes [J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(1): 289-296.
- [20] LURA P, JENSEN OM, BREUGEL K. Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: an evaluation of basic mechanisms [J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33: 223-232.
- [21] BIZZOZERO J. Hydration and dimensional stability of calcium aluminate cement based systems [D]. Lausanne: Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 2014.
- [22] LHOPITAL M P. Aluminium and alkali uptake in calcium silicate hydrates (C-S-H) [D]. Lausanne: Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 2014.

(责任编辑 吕小红)