

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2016.01.006



未水化水泥颗粒后期水化对 UHPC 性能的影响

葛晓丽¹, 刘加平^{1,2,3}, 王育江³, 田倩³, 沈江平³

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045; 2. 东南大学材料科学与工程学院, 南京 210096;
3. 江苏省建筑科学研究院有限公司高性能土木工程材料国家重点实验室, 南京 210008)

摘要:采用高温加速试验,并结合烧失量法、力学试验、测长法、电通量法、碳化等手段研究了不同养护温度和水胶比条件下未水化水泥颗粒后期水化对 UHPC 性能的影响。结果表明:60 ℃水养护能够有效加速 UHPC 中未水化水泥颗粒的后期水化,试块的结合水量在 90 d 内趋于稳定。随养护龄期的增长,UHPC 试块先收缩后膨胀,90 d 的抗折强度、抗氯离子渗透性和抗碳化性能均下降,抗压强度尚无明显损失。水胶比越低,UHPC 试块 90 d 的结合水量增长率越大,膨胀值越大,抗折强度损失率也越高。

关键词:超高性能混凝土;未水化水泥颗粒;后期水化;水胶比;耐久性

中图分类号:TU 528.01 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2016)01-0040-06

Effect of rehydration of unhydrated cement on ultra high performance concrete

Ge Xiaoli¹, Liu Jiaping^{1,2,3}, Wang Yujiang³, Tian Qian³, Shen Jiangping³

(1. Department of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, P. R. China; 3. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Jiangsu Institute of Building Science Co., Ltd., Nanjing 210008, P. R. China)

Abstract: The accelerated high-temperature test was carried out to understand the influence of rehydration of unhydrated cement under different curing temperature and W/B on the performance of ultra high performance concrete(UHPC) with the test of loss on ignition method, mechanic performance, deformation test, RCM and carbonation test. The results show that the rehydration of unhydrated cement in UHPC could be accelerated effectively when the curing temperature was 60 ℃. The bound water content was stable in 90 d. With the increase of age, UHPC would first shrink and then expanse. It would have a downside on the development of its performance in 90 d, such as flexural strength, resistance to chloride ion permeability and carbonation resistance. There was no obvious change of compressive strength. Moreover, the lower W/B, the higher increased percentage of bound water content of UHPC in 90 d, the greater expansion value, and the higher the flexural strength loss rate.

Keywords: ultra high performance concrete; unhydrated cement; rehydration; W/B; durability

收稿日期:2015-09-20

基金项目:国家自然科学基金(5143000266)

作者简介:葛晓丽(1991-),女,主要从事超高性能混凝土研究,(E-mail)1229338717@qq.com。

刘加平(通信作者),男,博士生导师,(E-mail)ljp@cnjsjk.cn。

Received:2015-09-20

Foundation item:National Natural Science Foundation of China (No. 5143000266)

Author brief:Ge Xiaoli (1991-), female, main research interests: ultra-high performance concrete. (E-mail)1229338717@qq.com.

Liu Jiaping(corresponding author), doctoral supervisor, (E-mail)ljp@cnjsjk.cn.

超高性能混凝土(Ultra-High Performance Concrete, UHPC)是一种新型的水泥基复合材料,由于具有超高强、高韧、高抗渗、高耐腐蚀、高抗爆和高抗电磁干扰等优异性能,UHPC 在国防、核电、海洋平台等特种工程中具有重要的战略意义^[1-3]。通常,超高性能水泥基材料具有水胶比极低(<0.20)、胶凝材料用量高等特点,由此导致未水化水泥颗粒含量高等突出问题^[4-5]。在潮湿或水环境下,外界水分进入混凝土结构内部,导致未水化的水泥颗粒继续水化而诱发膨胀开裂,影响混凝土的长期服役性能^[6-10]。Hillemeier 最先发现这一问题, $W/C = 0.30$ 、28 d 抗压强度为 130 MPa 的高性能混凝土,在 90 °C 热水中加速水化,7 d 后就可观察到大量裂缝^[6]。学者杨雷等^[7-10]也对混凝土中未水化水泥颗粒的稳定性进行了研究。文献^[8]将水灰比为 0.28 的混凝土试块标养 60 d 后,放在 80 °C 热水中加速水化 7 d,水化程度增长了 3%,抗压强度降低了 16.8%,冻后强度降低了 21.1%,超声波声时值升高了 12.7%。杨雷等^[9]还研究了不同水灰比(0.22~0.47)混凝土中未水化水泥颗粒后期继续水化的危害,研究证明,随着水灰比的降低,未水化水泥后期继续水化造成的危害越严。但有关 UHPC 中大量未水化水泥颗粒的稳定性还未有研究。

此外,目前评价混凝土中未水化水泥颗粒稳定性的方法大多沿用 Hillemeier^[8]采用的高温水浴法,加速试验温度过高(≥ 80 °C),不能排除二次钙矾石膨胀对混凝土性能的影响,可能会夸大未水化水泥颗粒的稳定性问题。评价指标方面,主要通过测定强度损失率、相对超声波声时值、抗冻性和抗水渗透性,以及统计混凝土试块表面裂纹的数目和宽度来评定混凝土中未水化水泥颗粒的稳定性。混凝土内部未水化水泥颗粒后期继续水化对混凝土体积稳定性、抗氯盐侵蚀、抗碳化渗透性能等其他耐久性指标还未有研究。故本文采用高温水浴法(20 °C、40 °C、60 °C、90 °C),研究了不同养护温度和水胶比条件下未水化水泥颗粒后期水化对 UHPC 力学性能、体积稳定性、抗氯离子渗透性、抗碳化性能的影响。

1 试验

1.1 原材料

胶凝材料:水泥(C),江南一小野田水泥有限公司生产的 P·II 52.5 硅酸盐水泥,其矿物分析及化

学组成如表 1 所示。

高效减水剂:试验用减水剂是由江苏苏博特新材料股份有限公司提供的 JM-PCA 高性能减水剂,固含量为 20%,减水率 25%左右。

表 1 主要原材料的化学组成

Table 1 Chemical composition of the powder materials %

CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	LOI
64.21	1.55	3.94	4.29	19.89	3.25	2.31

1.2 配合比

共制备了 5 组试件,配合比如表 2 所示。

试件浇筑成型后先置于标准养护箱中养护,24 h 后拆模,并标准养护至 28 d。然后放入水养箱,加水使试件完全被水浸没,升温至规定温度(20、40、60、90 °C),并保持试件恒温养护至规定龄期。用于测试结合水的试件,标准养护 28 d 后,先用配制好的环氧树脂均匀涂抹试件的 5 个面,只留其中一个 40 mm×160 mm 面(非成型面)未密封,静置 2 d 待环氧树脂完全固化,然后再分别放入高温养护箱中养护至规定龄期。

表 2 配合比

Table 2 Mix proportions for cement paste

编号	水灰比	水泥/g	水/g	高效减水剂/%
C0.30	0.30	500	150	0
C0.20	0.20	500	100	1.28
C0.18	0.18	500	90	2.80
C0.17	0.17	500	85	5.33
C0.15	0.15	500	75	80.00

1.3 试验方法

1.3.1 结合水 本文采用灼烧失重法测试样品的结合水量。成型尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm 的水泥净浆试件,养护至规定龄期后,取其未密封面表层 5 mm 并破碎,将碎块立即浸泡在无水乙醇中终止水化。待终止水化后放入烘箱中(105 °C)干燥至恒重取出,再用微型球磨机研磨成粉末直至能过 80 μm 筛。取 1.5 g 粉末,置于 950 °C 高温炉中灼烧至恒重。

以单位质量的胶凝材料表示时,结合水的计算公式为

$$\omega_t = \frac{m_1 - m_2}{m_2} - \frac{L_c}{1 - L_c}$$

式中: W_t 为 t 时刻单位质量胶凝材料的化学结合水(非蒸发水, chemically combined water)量, %; m_1 为 105 °C 烘干后试样的质量, g; m_2 为 950 °C 灼烧后试样的质量, g; L_c 为水泥的烧失量。

1.3.2 体积稳定性试验 试件长度的测定按 JCT63《水泥胶砂干缩试验方法》进行, 采用 JD-18 型万能投影测长仪, 测试试件热水养护 0、1、7、28、56、90 d 的长度变化。

1.3.3 力学试验 试件抗压、抗折强度的测定按 GB177《水泥胶砂强度检验方法》进行, 测试试件热水养护 0、1、7、28、56、90 d 的抗压、抗折强度。

1.3.4 抗氯离子渗透试验 采用电通量法测试试件抗氯离子渗透性, 试验参照 GB/T 50082—2009《普通土凝土长期性能和耐久性能试验方法》进行。为探究未水化水泥颗粒后期继续水化对 UHPC 试块表层渗透性的影响, 在 28 d 标准养护后即将试块切割成 $\varphi 100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 试件, 再进行高温水浴养护, 测试试件热水养护 0、7、28、90 d 的电通量。

1.3.5 碳化试验 试验参照 GB/T 50082—2009《普通土凝土长期性能和耐久性能试验方法》标准进行。分别测试试件热水养护 0、7、28、90 d 后碳化 28 d 的碳化深度。

3 结果与讨论

3.1 结合水

图 1 为不同温度(20、40、60、90 °C)恒温水养护 UHPC 试块的结合水量。当水胶比为 0.17 时, 由图 1 可知, UHPC 试块同一龄期的结合水量随养护温度的增大而增大。养护温度为 20、40、60、90 °C 时, 其 90 d 的结合水量分别为 9.66%、12.19%、12.88%、14.72%。这可能是由于, 温度越高, 水分子运动越剧烈, 水分迁移的速度加快, 水化速率增大, 结合水量随之增大。

随着养护龄期的增长, 结合水量也逐渐增大。当养护温度为 60 °C 时, 28 d 的结合水量可以达到最大结合水量的 90%, 至 90 d 时, 试件的结合水量为 12.65%, 基本趋于稳定。当养护温度为 90 °C 时, 试件 90 d 的结合水量为 14.72%, 比 28 d 的结合水量增大了 16%。这可能是由于发生了延迟钙矾石膨胀^[11-12], 二次钙矾石的生成扩展致使混凝土内部产成微裂纹并迅速扩展, 为水分进入混凝土结构内部提供了通道, 水分迁移进入混凝土内部越容易, 水

化速率越快, 导致结合水量随龄期不断增大。

综上所述, 60 °C 水养护能够有效加速 UHPC 中未水化水泥颗粒的继续水化, 使试块的结合水量在 90 d 内趋于稳定。

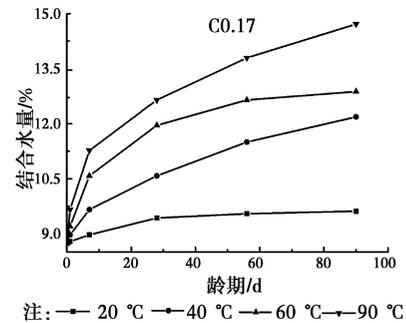


图 1 不同养护温度对结合水量的影响

Fig. 1 Influence of temperature on bound water

图 2 为 60 °C 水养护条件下 UHPC 的结合水量。图 2(a) 为 60 °C 水养护不同水胶比 UHPC 的结合水量, 由图 2(a) 可知, UHPC 试块相同龄期的结合水量随水胶比的降低而降低。以 90 d 为例, 水胶比从 0.30 降至 0.15 时, 结合水量从 12.56% 降低至 9.50%, 降低了 24%。图 2(b) 为 60 °C 水养护不同水胶比 UHPC 的结合水量增长率, 由图 2(b) 可知, 随养护龄期的增长, 相同水胶比 UHPC 试块的结合水量不断增大, 水胶比越低, 结合水量增长率越大。

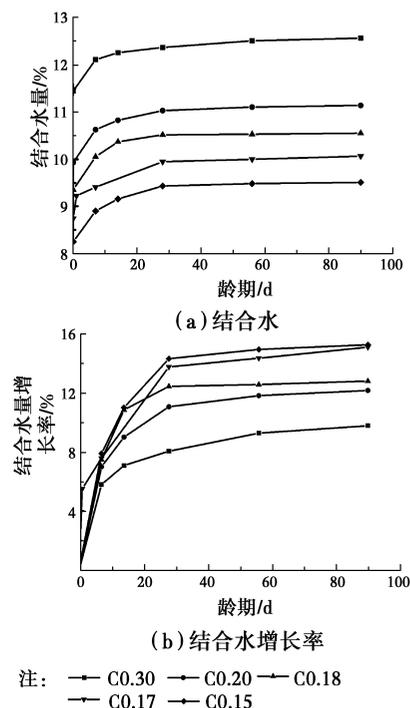


图 2 60 °C 水养护条件下 UHPC 的结合水量

Fig. 2 Bound water of UHPC at 60 °C

以 90 d 为例,当水胶比为 0.30、0.20、0.18、0.17、0.15 时,相对于 0 d 的结合水量增长率分别为 9.77%、12.17%、12.80%、15.10%、15.26%。这是由于低水胶比时,UHPC 试块的水化程度相对较低,可供后期水化的未水化水泥含量更高,高温养护后,后期结合水量的增长率也越高。

3.2 体积稳定性

图 3 为 60 °C 水养护不同水胶比 UHPC 的长度变化结果。水胶比相同时,随养护龄期的增大,UHPC 试块先收缩后膨胀,90 d 的膨胀值随水胶比的降低而增大。相比较于水胶比 0.30,水胶比分别为 0.20、0.18、0.17、0.15 时,90 d 的膨胀值分别增大 30.13、173.67、484.27、515.47 $\mu\text{m}/\text{m}$ 。

一方面,早期水泥水化产生的化学收缩比较大,因此试件早期呈收缩趋势。随着水胶比的降低,UHPC 中未水化水泥颗粒的数量也越多,在相同热水养护条件下,由于不同水化硅酸钙凝胶 LD C - S - H、HD C - S - H、UHD C - S - H 和未水化水泥颗粒的弹性模量分别为 22.99 ± 0.66 GPa、 31.36 ± 2.31 GPa、 41.25 ± 1.57 GPa 和 122.02 ± 6.85 GPa^[13],大量未反应的水泥颗粒也抑制了水泥基材料的收缩变形。另一方面,随着养护龄期的增长,试块内部结构越来越致密,成熟度不断提高,UHPC 中的未水化水泥颗粒与外界水分相互作用继续生成水化产物时,固相体积增大可至 210%^[14],导致试块后期开始膨胀。水胶比越低,后期水化程度增长率越高,试件的长度变化越大。

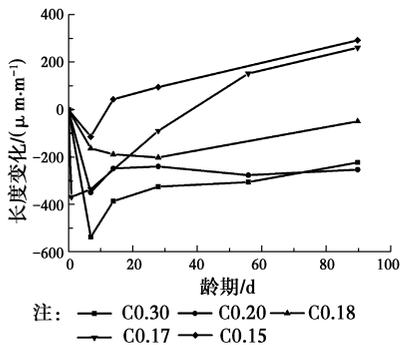


图 3 60 °C 水养护不同水胶比 UHPC 的长度变化

Fig. 3 Influence of W/B on length change at 60 °C

3.3 力学性能

图 4 为 60 °C 水养护条件下 UHPC 的抗折强度。图 4(a)为 60 °C 水养护不同水胶比 UHPC 的抗折强度,由图 4(a)可知,水胶比相同时,随着龄期的增长,UHPC 的抗折强度呈先增大后减小的趋势。

以水胶比为 0.17 为例,28 d 的抗折强度比 0 d 增大了 149.22%,而 90 d 的抗折强度比 28 d 减小了 12.12 MPa。图 4(b)为 60 °C 水养护不同水胶比 UHPC 的抗折强度损失率,由图 4(b)可知,水胶比越低,UHPC 试块 90 d 的抗折强度损失率越高。当水胶比为 0.30、0.20、0.18、0.17、0.15 时,其 90 d 的抗折强度损失率分别为 -215.24%、-84.12%、-116.51%、-62.75%、-32.78%。

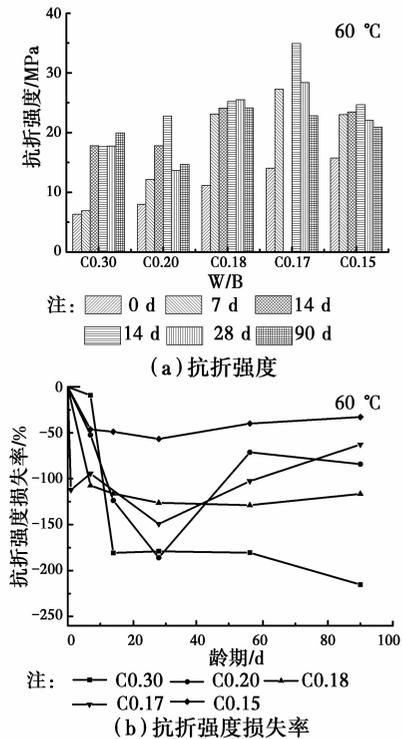


图 4 60 °C 水养护条件下 UHPC 的抗折强度

Fig. 4 Flexural strength of UHPC at 60 °C

图 5 为 60 °C 水养护不同水胶比 UHPC 的抗压强度。水胶比相同时,随着龄期的增长,UHPC 的抗压强度呈增大趋势。以水胶比为 0.17 为例,其 90 d 的抗压强度为 166.92 MPa,比 0 d 增大了 40.78%。

一方面,高温养护初期,新生成的水化产物不断填充空隙、裂缝、孔洞等缺陷,使内部结构更加致密,UHPC 的抗折抗压强度也随之增大。随着养护龄期的增大,未水化水泥颗粒后期继续水化的产物将得不到足够的可供扩展进入的孔体积,结果可能由于水化产物的扩展导致内压力增大而产生微裂缝,损害 UHPC 试块的力学性能。由于抗折强度对混凝土内部的微裂缝更加敏感,故 90 d 的抗折强度下降比较明显,抗压强度尚无明显损失。另一方面,随着水胶比的降低,后期膨胀增大,在混凝土内部产生

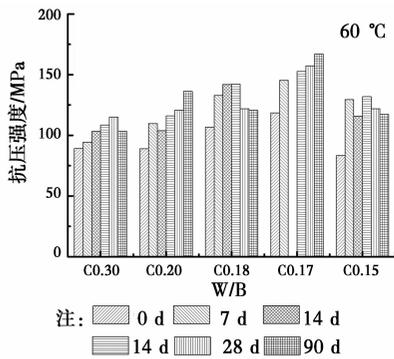


图 5 60 °C 水养护不同水胶比 UHPC 的抗压强度

Fig. 5 Influence of W/B on compressive strength at 60 °C

的微裂纹越多,故水胶比越低,90 d 的抗折强度损失率高。

3.4 电通量和碳化

图 6 为 60 °C 恒温水养护条件下, C0.17 组 UHPC 试块的电通量和碳化深度。电通量越低, UHPC 的抗氯离子渗透性越好, 结构越致密。由图 6 可知, UHPC 试块的电通量随养护龄期的增大先降低后增大, 28 d 的电通量比基准组降低了 86.33%, 而 90 d 的电通量比 28 d 增大了 1 138.52 C。

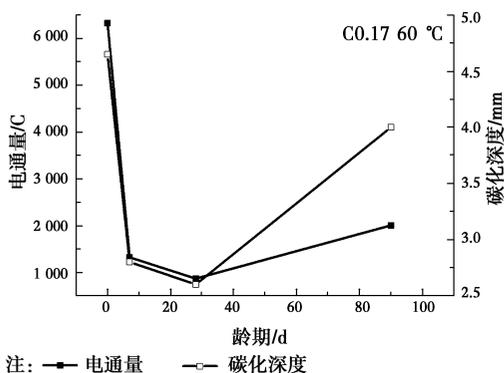


图 6 电通量和碳化深度

Fig. 6 Electrical conductivity and carbonation depth

碳化可以很好地反映混凝土的表层渗透性^[15]。由图 6 可知, UHPC 试块的碳化深度随养护龄期的增长先降低后增大, 抗碳化性能先提高后降低, 这与抗氯离子渗透性和抗折强度的发展规律一致。长期缓慢的水分扩散过程可导致未水化水泥颗粒后期继续水化, 由于固相体积增长理论, 到达一定龄期后, 后期继续水化的水化产物不断生长扩展, 在 UHPC 表面生成微裂缝, 为 Cl^- 、 CO_2 等有害物质进入 UHPC 内部提供通道, 损害 UHPC 的长期服役性能。

4 结论

1) 60 °C 水养护能够有效加速 UHPC 中未水化水泥颗粒的继续水化, 试块的结合水量在 90 d 内趋于稳定。

2) 60 °C 水养护条件下, UHPC 试块先收缩后膨胀, 水胶比越低, UHPC 试块 90 d 的膨胀值越大。相比较于水胶比 0.30, 当水胶比分别为 0.20、0.18、0.17、0.15 时, 90 d 的膨胀值分别增大 30.13%、173.67%、484.27%、515.47%。

3) 60 °C 水养护条件下, UHPC 试块的抗折强度随龄期的增长先增大后降低, 水胶比越低, 90 d 的抗折强度损失率越高。抗压强度随养护龄期的增长而增大, 90 d 的抗压强度尚无明显损失。以水胶比为 0.17 为例, 28 d 的抗折强度比基准组增大了 149.22%, 而 90 d 的抗折强度比 28 d 减小了 12.12 MPa。

4) 60 °C 水养护条件下, UHPC 试块碳化深度和电通量的发展规律一致, 即抗碳化性能和抗氯离子渗透性均随龄期的延长先增大后降低。28 d 的电通量比基准组降低了 86.33%, 而 90 d 的电通量比 28 d 增大了 1 138.52 C。

参考文献:

- [1] Yu R, Spiesz P, Brouwers H J H. Development of an eco-friendly ultra-high performance concrete (UHPC) with efficient cement and mineral admixtures uses [J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 55: 383-394.
 - [2] Wang W, Liu J, Agostini F, et al. Durability of an ultra high performance fiber reinforced concrete (UHPC) under progressive aging [J]. Cement and Concrete Research, 2014, 55: 1-13.
 - [3] Yu R, Spiesz P, Brouwers H J H. Mix design and properties assessment of ultra-high performance fibre reinforced concrete (UHPC) [J]. Cement and Concrete Research, 2014, 56: 29-39.
 - [4] Vandamme M, Ulm J, Fonollosa P. Nanogranular packing of C-S-H at substochiometric conditions [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(1): 14-26.
 - [5] 戎志丹, 虞焕新, 林发彬. 低水胶比条件下水泥基复合材料的微结构形成机理 [J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(4): 6-10.
- Rong Z D, Yu H X, Lin F B. Microstructure mechanism analysis of cementitious composites at low water-cement ratio [J]. Journal of Wuhan University of

- Technology, 2013, 35(4): 6-10. (in Chinese)
- [6] Hillemeier B, Schröder M. Poor durability of high performance concrete with water cement ratio < 0.3 [C]//Durability of High Performance Concrete, Proc. RILEM Workshop Cachan France, 1995: 70-75.
- [7] 管学茂,杨雷,姚燕. 低水灰比高性能混凝土的耐久性研究[J]. 混凝土,2004(10):3-4.
Guan X M, Yang L, Yao Y. Research on durability of high performance concrete with low water-cement ratio [J]. Concrete,2004(10):3-4. (in Chinese)
- [8] 杨雷,管学茂. 混凝土中未水化水泥后期水化的危害研究[J]. 水泥工程,2004(3):8-11.
Yang L, Guan X M. Study on of anaphase hydration of the unhydrated cement to high strength concrete[J]. Cement Engineering, 2004(3):8-11. (in Chinese)
- [9] 杨雷,管学茂. 不同水灰比混凝土中未水化水泥后期水化的危害研究 [J]. 新材料新装饰, 2004,2(4):51-53.
Yang L, Guan X M. Study on the harm of high strength concrete with different water cement ratio by the anaphase hydration of unhydrated cement[J]. New Material New Decoration, 2004, 2 (4): 51-53. (in Chinese)
- [10] 封孝信,孙晓华,王晓燕,等. 低水灰比砂浆中水泥后期水化对其长期强度的影响[C]//超高层混凝土泵送与超高性能混凝土技术的研究与应用国际研讨会论文集:中文版,2008.
Feng X X, Sun X H, Wang X Y, et al. The influence of anaphase hydration of the unhydrated cement to strength of mortar concrete with low water-cement ratio [C]//Study on Super High-rise Concrete Pumping and Ultra-high Performance Concrete Technology and Application of the International Symposium ;Chinese edition, 2008. (in Chinese)
- [11] 王善拔. 钙矾石热稳定性的研究 [J]. 硅酸盐通报, 1987,2:19-24.
Wang S B. Study on the thermal stability of ettringite [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1987, 2: 19-24. (in Chinese)
- [12] 马保国,温小栋,潘伟,等. 蒸养温度与水化热协同下混凝土热稳定性研究[J]. 硅酸盐通报,2007,26(2):237-241.
Ma B G, Wen X D, Pan W, et al. The effect of material components on stability of concrete under the coaction of hydration heat and temperature of curing steam[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007,26(2): 237-241. (in Chinese)
- [13] 邓爽. 超高性能混凝土的微观特征——应用统计纳米压痕技术表征 [J]. 凯里学院学报,2014, 32(6): 109-112.
Deng S. Microscopic features ultra-high performance concrete - the application of statistical techniques to characterize nanoindentation [J]. Journal of Kaili University, 2014, 32(6): 109-112. (in Chinese)
- [14] Powers T C, Brownyard T L. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste [C]//proceedings of the ACI Journal Proceedings, F, 1946 . ACI.
- [15] 王育江,田倩. 高性能混凝土湿养龄期研究[J]. 混凝土与水泥制品,2013,(3):11-14.
Wang Y J, Tian Q. Study on moisture curing on high performance concrete [J]. China Concrete and Cement Products,2013,(3):11-14. (in Chinese)

(编辑 胡玲)