

文章编号: 1000-582X(2012)05-064-05

碱-矿渣水泥砂浆的干缩特性

陈 科, 杨长辉, 潘 群, 赵 爽, 于泽东

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘 要: 从收缩可逆性的角度, 通过测试标准干燥养护后再水养护的砂浆试件收缩值的变化情况, 对碱-矿渣水泥砂浆的干缩特性进行了系统的研究。结果表明: 碱-矿渣水泥砂浆的干缩明显大于同条件下普通水泥砂浆的干缩, 水玻璃-矿渣水泥砂浆、NaOH-矿渣水泥砂浆 14 d 干缩值分别为普通水泥砂浆的 5.5 倍和 2.2 倍; 碱矿渣水泥砂浆干缩中绝大部分是不可逆的, 标准干燥养护 14d 再水养护的水玻璃-矿渣水泥砂浆、NaOH-矿渣水泥砂浆不可逆收缩分别占总干缩的 86% 和 68%。

关键词: 碱-矿渣水泥砂浆; 干缩; 不可逆收缩; 养护时间

中图分类号: TU502

文献标志码: A

Drying shrinkage characteristics of alkali-slag cement mortar

CHEN Ke, YANG Chang-hui, PAN Qun, ZHAO Shuang, YU Ze-dong

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: The drying shrinkage characteristics of alkali-slag cement mortar from the view of irreversibility are studied. It is found that the shrinkage of alkali-slag cement mortar water curing after drying is significantly greater than that of OPC mortar which is cured under the same conditions. The drying shrinkage (14 d) of alkali-slag cement mortar activated with NaOH solution and water glass is respectively 5.5 and 2.2 times of those of OPC mortar. Moreover, the majority of drying shrinkage of alkali-slag cement mortar is irreversible, and the proportion of this part is up to 86% (activated with water glass) and 68% (activated with NaOH solution).

Key words: alkali-slag cement mortar; drying shrinkage; irreversible shrinkage; curing time

前苏联基辅建筑工程学院 Glukhovsky 教授于 1957 年发明了碱矿渣水泥与混凝土。碱矿渣水泥制备的混凝土抗压强度高达 150 MPa, 具有优良的抗渗性、护筋性、抗冻性、耐磨性和抗化学侵蚀能力^[1]。碱矿渣胶凝材料中 85% 的固态分散相为矿渣、锰渣、锂渣、磷渣、铜渣和粉煤灰等工业副产品和工业废渣, 同时其生产过程为“一磨”工艺, 克服了传统水泥生产过程复杂, 高温煅烧熟料的高能源消耗过程, 单位产品能耗只有传统水泥的 30%^[2-3]。生

命周期评价(LCA)方法对碱矿渣水泥环境综合指标评价结果表明: 碱矿渣水泥的环境综合标值仅为硅酸盐水泥的 19.8%, 矿渣水泥的 25.9%, 说明碱矿渣水泥的生产和应用具有良好的环境协调性^[4]。如前所述, 碱矿渣水泥使用性能优异, 生产工艺简单, 能处理大量的工业废渣, 节约能源, 成本低, 是一种环保型“绿色水泥”, 自 20 世纪 60 年代起就受到国内外学者的重视^[1-4]。

尽管碱矿渣水泥具有以上优异的性能, 但由于

收稿日期: 2011-11-10

基金项目: 国际科技合作项目(2009DFR50450); 中央高校基本科研业务费资助项目(CDJZR12130041)

作者简介: 陈科(1977-), 男, 重庆大学博士, 主要从事新型胶凝材料研究, (Tel) 023-65106034; (E-mail) kechen@cqu.edu.cn。

碱-矿渣水泥硬化体收缩大极易诱导结构开裂,因此在应用上受到了很大的限制。目前国内外有关碱矿渣水泥混凝土收缩问题的专题报道很少,在干缩方面目前的研究主要涉及养护条件、碱组分对碱矿渣水泥干缩的影响。Collins^[5]在研究湿度对碱矿渣混凝土干缩的影响,结果表明 23℃ 下密封养护、7 d 标养后相对湿度(RH)=50%干燥养护和 1 d 标养后 RH=50%干燥养护的碱矿渣混凝土试件 92 d 干缩分别为硅酸盐水泥混凝土的 1.49、2.04 和 2.53 倍。Bakhareva^[6]研究外加剂对碱矿渣混凝土干缩性能的影响中采用了不同的激发剂制备试件。结果表明,龄期为 400 d 时碱矿渣混凝土的干缩是硅酸盐混凝土干缩的 1.5~2 倍;氧化钠当量在相同的情况下,采用 Na₂CO₃ 与 NaOH 复合激发剂的碱矿渣试件的干缩比采用水玻璃的大。Bakhareva^[7]认为热处理可以显著降低碱矿渣混凝土的干缩,得到高的早期强度,但是通过热处理的碱矿渣混凝土的强度在 1 d 后几乎没有发展。碱矿渣水泥试件干缩比普通水泥试件干缩大,究其原因各学者对实验现象的解释有不同的观点^[8-17]。

重庆地区矿渣丰富,为了更好地利用这些资源,有必要研究碱矿渣水泥的干缩性能。笔者从收缩可逆性的角度分析探讨了不同碱组分(碱组分为水玻璃和 NaOH)的碱矿渣水泥砂浆的干缩特点。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

矿渣:取自重庆钢铁集团有限责任公司,密度为 2.95 g/cm³,主要化学成分见表 1。

表 1 主要矿物材料的化学成分(质量分数) %

名称	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃
矿渣	36.90	31.52	13.55	9.34	0.76
水泥	57.37	19.52	6.48	3.37	3.21
名称	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	SO ₃	Loss
矿渣	0.45	0.76	0.44	0.21	1.36
水泥	0.28	1.14	—	1.03	0.97

水泥:重庆拉法基水泥厂生产 P·O42.5R 水泥,化学成分见表 1。

碱组分:重庆井口化工厂生产的钠水玻璃(water glass,简称 WG),主要技术性能见表 2;重庆川东化工化学试剂厂生产的氢氧化钠,NaOH 含量

大于 96%。

细集料:洞庭湖天然中砂,细度模数为 2.6,表观密度为 2 710 kg/m³,松散密度为 1 350 kg/m³。

水:自来水。

表 2 水玻璃性能指标

模数	w(SiO ₂)/%	w(Na ₂ O)/%	密度/(g·cm ⁻³)
2.35	28.12	12.34	1.50

1.2 试验方法

实验前配制好碱溶液,提前将碱溶液、矿渣、水泥放入温度为(20±2)℃室内,待原材料温度与室内环境相同温度时开始实验。砂浆的胶凝材料用量为 600 g,胶砂比(按质量计)为 1:2,水胶比(按质量计)为 0.4,分别以模数 1.0 的水玻璃(WG1.0)和 NaOH 为碱组分,氧化钠当量为 4%。试件成型采用三联试模,试件尺寸为 25 mm×25 mm×285 mm。

试件成型后放在标养室(温度为(20±2)℃,相对湿度大于 95%)中养护,自加水时算起养护 24 h 脱模并测定试件初始长度,将脱模后的砂浆试件置于标准干燥条件下(温度为(20±2)℃,相对湿度为(60±5)%)分别养护 3 d、7 d 和 14 d 后取出再继续水养护至 60 d。试件各龄期的长度测量参照《水泥砂浆干缩试验方法》(JC/T603—2004)进行。

2 结果与分析

各试样在标准干燥条件下养护(简称标干养护)3 d、7 d 和 14 d 取出再继续水养护至 60 d 的干缩曲线如图 1-3 所示。

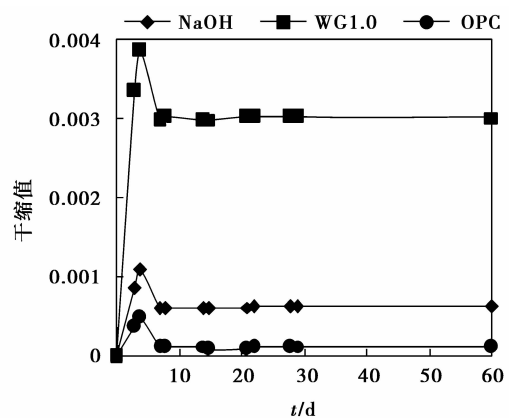


图 1 标干养护 3 d 再水养护对水泥砂浆干缩性能的影响

从实验结果可知,前期进行标干养护的砂浆干缩随养护龄期的增长而不断增大。其他条件相同

时,碱矿渣水泥砂浆的干缩明显大于普通水泥砂浆,且水玻璃-矿渣水泥砂浆的干缩比 NaOH-矿渣水泥砂浆更大。结合表 3 数据计算可得水玻璃和 NaOH 分别配制的碱矿渣水泥砂浆 14 d 干缩值为普通水泥砂浆的 5.5 倍和 2.2 倍。同时,由表 3 还可以发现,碱矿渣水泥砂浆主要发生在早期且早期干缩比率大于普通水泥砂浆:水玻璃-矿渣水泥砂浆、NaOH-矿渣水泥砂浆和普通水泥砂浆 3 d 的干缩占其 14 d 总干缩的 66%、47% 和 37%。Collins 与 Sanjayan^[5,8] 通过研究发现碱矿渣浆体干燥所失的水是小孔中的水分,而普通水泥浆体所失的水主要是大孔水,小孔失水产生的收缩应力大,因而收缩大。碱组分不同时砂浆干缩相差大,这与碱组分不同所配胶结材的水化硬化和结构形成过程有关。其一,氧化钠当量相同时,水玻璃为碱组分的胶结材水化过程较快,液相 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 Si^{4+} 浓度快速降低,在系统内产生较大收缩应力^[9-11],使砂浆硬化早期产生较大的收缩。其二,以水玻璃为碱组分时,水化早期形成的 C-S-H 凝胶较多,该凝胶的钙硅比较低,纤维化程度加剧,比表面积增大。上述变化均将导致碱组分为水玻璃的碱矿渣水泥砂浆干缩更大。如前所述,碱矿渣水泥早期水化反应迅速,新生的更多的水化产物对失水敏感,因而在前期造成大部分的干缩产生。

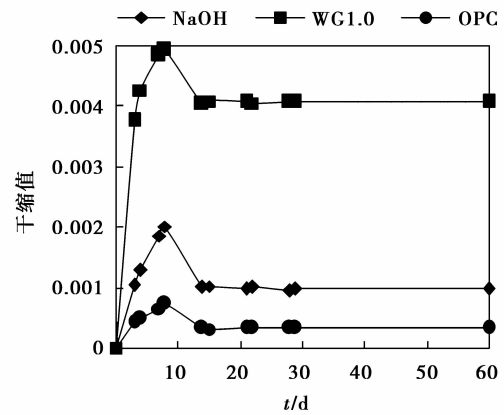


图 2 标干养护 7 d 再水养护对水泥砂浆干缩性能的影响

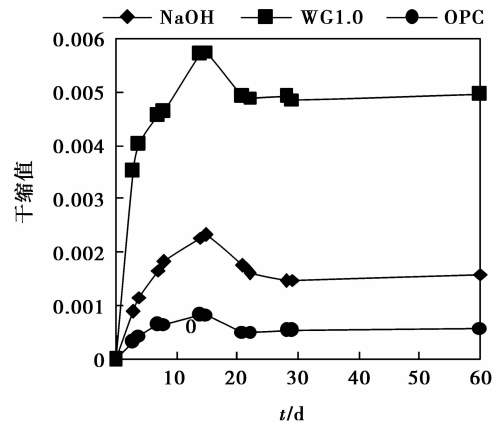


图 3 标干养护 14 d 再水养护对水泥砂浆干缩性能的影响

表 3 砂浆不可逆收缩比值

砂浆种类	标干养护 3 d 再水养护				标干养护 7 d 再水养护				标干养护 14 d 再水养护			
	3 d 收缩值	60 d 收缩值	可逆值	比例 /%	7 d 收缩值	60 d 收缩值	可逆值	比例 /%	14 d 收缩值	60 d 收缩值	可逆值	比例 /%
NaOH	1 091	620	471	57	2 008	1 277	731	64	2 323	1 589	734	68
WG1.0	3 849	3 005	744	78	4 920	4 163	757	83	5 751	4 955	797	86
OPC	385	96	389	25	717	322	395	45	1 044	584	460	56

结合图 1-3 和表 3 可以看出,水泥砂浆的干缩经前期标干养护快速增长后,把试样转为标准条件下水养护,部分干缩得到恢复,不可逆收缩部分保留。在干燥过程中水泥石失水干缩,对试样进行饱和水养护,失水孔吸收单位数量的水后,其因失水产生的毛细管压力得到缓和,对孔壁负压减小,产生明显的收缩恢复^[11]。而不可逆收缩的产生是由于水泥水化生成的水泥石中 C-S-H 凝胶是一个不稳定的材料,当干燥时凝胶发生缩聚,硅酸根聚合度的变化使得孔隙率及孔径分布、C-S-H 粒子间粘结性能

以及水在系统内的分布发生变化,导致了密实过程中 C-S-H 粒子产生永久的重新排列,从而产生不可恢复性干缩^[13-14]。

由表 3 可得不可逆收缩大小与总干缩规律一致,即水玻璃-矿渣水泥砂浆不可逆收缩最大,NaOH-矿渣水泥砂浆干缩次之,普通水泥砂浆干缩最小。以标干养护 14 d 再水养护组为例,水玻璃-矿渣水泥砂浆、NaOH-矿渣水泥砂浆和普通水泥砂浆不可逆收缩部分分别占总干缩的 86%、68%、56%,且水玻璃-矿渣水泥砂浆、NaOH-矿渣水泥砂浆不可逆

收缩值为普通水泥砂浆 8.5 倍和 2.7 倍,同时,三者具有相似的可逆收缩 C-S-H 凝胶。碱-矿渣水泥的主要水化相为水化硅酸钙凝胶、水化铝酸盐、石榴石以及碱金属-碱土金属铝硅酸盐^[15-16],还生成不稳定的富硅凝胶^[17],该相在水化早期即生成,体积大,含有过量的水,结合不牢固,水分易逸出,从而造成碱矿渣水泥石干缩较大,而由它引起的凝胶连续收缩是不可逆的。

进一步分析数据可以发现,与普通水泥砂浆相较而言,各龄期具有相似的可逆收缩绝对值,同时碱矿渣水泥砂浆干缩中绝大部分是不可逆的,且各组砂浆的不可逆收缩随干燥养护时间的增长而增大,如标干养护 3 d 再水养组和标干养护 14 d 再水养护组,普通水泥砂浆的不可逆收缩比由 25% 增至 56%, NaOH-矿渣水泥砂浆的不可逆收缩比由 57% 增至 68%,水玻璃-矿渣水泥砂浆的不可逆收缩比则由 78% 增至 86%。这可能是由于水泥水化产物 C-S-H 凝胶随时间的延长将进行重结晶使 C-S-H 的表面积减小,致密度提高,这两个过程是一个从高自由焓向低自由焓转变的不可逆过程,C-S-H 凝胶的这种转变若在干燥时已发生,则再进行水养护收缩不再恢复。

碱-矿渣胶凝材料干缩大是材料本身内因和外因综合作用的结果。由研究发现,碱矿渣胶凝材料干缩中绝大部分为不可逆的,这从某种角度说明水泥石的收缩很大程度上取决于水化产物的组分、结构和形态。这就要求研究者探索新途径改变碱矿渣水泥水化产物的组成,形成更完整、更稳定的成分,从根本上解决收缩这一问题。

3 结 论

1) 碱矿渣水泥砂浆的干缩明显大于同条件下普通水泥砂浆的干缩。水玻璃、NaOH 所配制的碱矿渣水泥砂浆 14 d 干缩值分别为普通水泥砂浆的 5.5 倍和 2.2 倍。

2) 碱-矿渣水泥砂浆的干缩中绝大部分为不可逆收缩;标干养护 14 d 再水养护的水玻璃和 NaOH 配制的两种碱-矿渣水泥砂浆和普通水泥砂浆不可逆收缩分别占总干缩的 86%、68% 和 56%。同时,水玻璃-矿渣水泥砂浆不可逆收缩值为普通水泥砂浆的 8.5 倍,可逆收缩部分两者相当。

参考文献:

[1] LI C, SUN H H, LI L T. A review: the comparison

between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(9): 1341-1349.

- [2] PALACIOS M, HOUST Y F, BOWEN P, et al. Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes [J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(8): 670-677.
- [3] JAE EUN O H, PAULO J M, SUN J S, et al. The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(2): 189-196.
- [4] LEE W K W, VAN DEVENTER J S. Chemical interactions between siliceous aggregates and low-Ca alkali-activated cements [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(6): 844-855.
- [5] COLLIONS F, SANJAYAN J G. Strength and shrinkage properties of alkali-activated slag concrete placed into a large column [J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(5): 659-660.
- [6] BAKHAREV T, SANJAYAN J G, CHENG Y B. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(9): 1367-1374.
- [7] BAKHAREV T, SANJAYAN J G, CHENG Y B. Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(10): 1619-1625.
- [8] MENDES A, SANJAYAN J G, COLLIONS F. Long-term progressive deterioration following fire exposure of OPC versus slag blended cement pastes [J]. *Materials and Structures*, 2009, 42(1): 95-101.
- [9] KIM J C, HONG S Y. Liquid concentration changes during slag cement hydration by alkali activation [J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(2): 283-285.
- [10] MELO NETO A A, CINCOTTO M A, REPETTE W. Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(4): 565-574.
- [11] MELO NETO A A, CINCOTTO M A, REPETTE W. Mechanical properties, drying and autogenous shrinkage of blast furnace slag activated with hydrated lime and gypsum [J]. *Cement & Concrete Composites*, 2010, 32(4): 312-318.
- [12] GARCI JUENGER M C, 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(2): 289-296.
- [13] SLATNICK S, KYLE A R, KEVIN J F, et al. Evaluation of autogenous deformation of concrete at early ages [J]. ACI Materials Journal, 2011, 30(2): 21-28.
- [14] PETERSON V K, NEUMANN D A, LIVINGSTON R A. Hydration of tricalcium and dicalcium silicate mixtures studied using quasielastic neutron scattering [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2006, 30(3): 1449-1453.
- [15] 史才军, 巴维尔·克利文科, 黛拉·罗伊. 碱-激发水泥和混凝土[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [16] 蒲心诚. 碱-矿渣水泥与混凝土[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [17] KRIVENKO P V, KOVALCHUK G Y. Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(9): 2944-2952.

(编辑 王维朗)

~~~~~

(上接第 46 页)

- [6] HSU S H, LAI J Y. Extraction of geodesic and feature lines on triangular meshes [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2009, 42(9/10): 940-954.
- [7] KAO C Y, HOFER M, SAPIRO G, et al. A geometric method for automatic extraction of sulcal fundi [C] // Proceedings of the 3<sup>rd</sup> IEEE International Symposium on Biomedical Imaging, April 6-9, 2006, Arlington, VA, USA. [S.l.]: IEEE Press, 2006: 1168-1171.
- [8] ANGELO L D, STEFANO P D. C<sup>1</sup> continuities detection in triangular meshes [J]. Computer-Aided Design, 2010, 42(9): 828-839.
- [9] TAECHANGAM P, SCAMEHORN J F, OSUWAN S, et al. Effect of nonionic surfactant molecular structure on cloud point extraction of phenol from wastewater surface [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 347(1): 200-209.
- [10] FANG S Y, FANG J J. Automatic head and facial feature extraction based on geometry variations [J]. Computer-Aided Design, 2011, 43(12): 1729-1739.
- [11] KIM H S, CHOI H K, LEE K H. Feature detection of triangular meshes based on tensor voting theory [J]. Computer-Aided Design, 2009, 41(1): 47-58.
- [12] GALANTUCCI L M, PERCOCO G. A multilevel approach to edge detection in tessellated point clouds [J]. CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2005, 54(1): 127-130.
- [13] HSU S H, LAI J Y. Semi-automatic feature point extraction using one seed point [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2010, 51(1/4): 277-295.
- [14] MARTINEZ D, VELHO L, CAEVALHO P C. Geodesic paths on triangular meshes [C] // Proceedings of 17<sup>th</sup> Brazilian Symposium on Computer Graphics and Image Processing, Oct. 17-20, 2004, Curitiba, PR, Brazil. [S.l.]: IEEE Press, 2004: 210-217.
- [15] BONNEAU G P, HAHMANN S. Smooth polylines on polygon meshes [M]. New York: Springer, 2004: 69-84.

(编辑 张 莘)