

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.04.007

粉煤灰水泥浆体的电阻率与化学收缩及自收缩的相互关系

左义兵, 魏小胜

(华中科技大学 土木工程与力学学院, 武汉 430074)

摘要:为研究粉煤灰的硅酸盐水泥浆体的电阻率、化学收缩及自收缩的变化规律,定量描述水泥基材水化过程中自收缩和未充水毛细孔体积在化学收缩中所占的比例变化,测定了不同水胶比和粉煤灰掺量的早龄期水泥基浆体的电阻率、化学收缩和自收缩。结果表明:水泥基浆体在硬化减速期的电阻率随时间对数的曲线斜率 K 和浆体 3 d 抗压强度成线性关系,并进一步论证了 K 值对水泥浆体结构密实速度的物理意义及其推测强度的应用价值;浆体的化学收缩和自收缩分别随水胶比升高或粉煤灰掺量增大而降低。浆体在 24 h 后的单位体积化学收缩和 30 h 后的自收缩随电阻率的发展均表现出线性关系。定量地提出了终凝后自收缩变化量与终凝后线性化学收缩变化量的比例参数 γ 的概念,较小的 γ 值表明:与未充水毛细孔相比,自收缩的比例很小;同一样品的比例参数 γ 表现出随水化时间逐渐减小。

关键词:电阻率;化学收缩;自收缩;水泥浆体;粉煤灰;未充水毛细孔

中图分类号:U528

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2015)04-0045-10

Relations among electrical resistivity, chemical shrinkage and autogenous shrinkage of fly ash cement pastes

ZUO Yibing, WEI Xiaosheng

(School of Civil Engineering and Mechanics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P.R.China)

Abstract: The relationship among the electrical resistivity, chemical shrinkage and autogenous shrinkage is investigated. To quantitatively understand the volume proportions of autogenous shrinkage and volume of empty cavities to chemical shrinkage during the hydration of cementitious materials, the electrical resistivity, chemical shrinkage and autogenous shrinkage are measured for cement pastes with different water to binder ratios and fly ash replacements of cement by weight. A linear equation is established between electrical resistivity and time in logarithmic scale during decelerating period, in which the slope K has a linear relationship with compressive strength at 3 d. The chemical shrinkage and autogenous shrinkage of the pastes decrease with the increasing water-binder ratio or fly ash replacement. The proposed proportion γ , defined as the ratio of the autogenous shrinkage change to the linear chemical shrinkage change after final set, decreases with hydration time due to the increasing strength and elastic modulus of

收稿日期:2015-02-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51178202)。

Supported by National Natural Science Foundation of China(51178202).

作者简介:左义兵(1986-),男,主要从事高性能混凝土技术研究等。

魏小胜(联系人),男,博士,教授,主要从事高性能混凝土技术、混凝土耐久性 & 外加剂研究等,

(E-mail) weixiaosheng@gmail.com。

the paste. Autogenous shrinkage is a quite small part in chemical shrinkage when compared with empty cavities formed in the paste.

Key words: electrical resistivity; chemical shrinkage; autogenous shrinkage; cement paste; fly ash; empty cavities

化学收缩是指水泥水化时,由于水泥水化产物的体积小于反应前水泥和水的总体积而导致水化体系的绝对体积减小的现象,引起化学收缩的原因是由于水化产物与反应物(水泥和水)的密度不同所致。自收缩是指水泥基材料在密闭和不受外力作用的条件下产生的表观体积减小的现象,引起自收缩的原因是由于水泥基浆体的自干燥作用所致。化学收缩和自收缩都与水泥基材料配合比及胶凝材料的水化程度相关。水泥浆的化学收缩会导致混凝土内部相对湿度降低,产生毛细管负压,从而引起自收缩,增大混凝土结构早期开裂的危险性^[1-3]。目前,已有很多文献研究水泥基材料的自收缩和内部相对湿度的变化规律以及二者之间的关系^[4-8],并通过内部相对湿度来预测自收缩,但是很少有文献同时研究水泥基材料自收缩和化学收缩的变化规律,以及二者之间的定量关系。

随着水泥水化时间的延长,水化体系会出现体积减小的现象。图 1 为封闭体系中粉煤灰水泥浆体的化学收缩 V_{CS} 、自收缩 V_{AS} 以及未充水毛细孔体积 V_{EC} 之间的关系示意图。如图 1 中公式 $V_{CS} = V_{AS} + V_{EC}$ 所示,化学收缩等于自收缩与未充水毛细孔体积之和。在凝结之前,由于浆体的强度很低,水泥水化引起的浆体内部体积减少量几乎全部转化成自收缩,即存在 $V_{CS} \approx V_{AS}$ 的关系;在终凝之后,由于浆体强度逐渐提高,浆体的表观体积变形受到抑制,水泥水化引起的浆体内部体积减少量不能完全转化为浆体的表观体积变形,此时 V_{AS} 占 V_{CS} 的比例会很小,因此,有必要定量分析两者之间的内在关系。

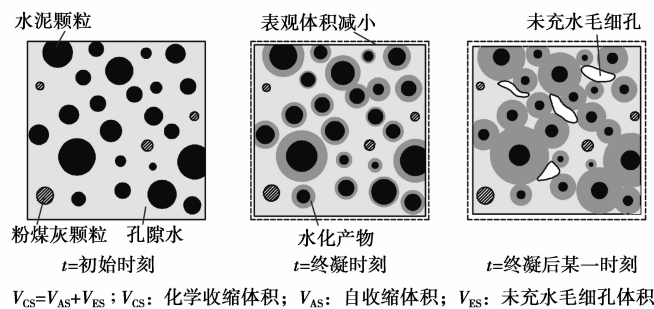


图 1 水泥基浆体的自收缩示意图

Fig.1 Schematic representation of autogenous shrinkage of the cement-based paste

电阻率是水泥基材料的一个特征属性,反映了水泥基材料中的孔隙量和孔的曲折率,以及材料中液相的饱和度^[9],是水泥水化程度的重要标志,利用电阻率研究水泥浆体的结构和性能早已有了,水泥净浆的电阻率曲线能从整体上描述水泥水化的过程,当龄期在 12 h 以上时,水泥净浆的电阻率与水化度之间呈线性关系,可以根据电阻率计算出水化度。另外,电阻率曲线还能表征水泥净浆在凝结硬化上的标志性特点,对电阻率取微分得到的曲线,每条曲线都存在 3 个特峰值。从这些特征点能较为准确地确定水泥浆体的初凝时间和终凝时间。硅酸盐水泥净浆的电阻率曲线上 24 h 对应的电阻率与抗压强度呈正相关,通过测量电阻率还可以监测混凝土的养护过程^[10]。电阻率能在一定程度上反映出水泥基浆体的化学收缩和自收缩变化,但这方面的研究少有报道。因此,主要通过改变浆体的水胶比和粉煤灰掺量来探明水泥基浆体的电阻率、化学收缩和自收缩特性以及三者之间的关系,建立了基于电阻率的水泥浆体结构密实速度常数 K 与浆体抗压强度之间的关系,以及浆体在 24 h 后的单位体积浆体的化学收缩和 30 h 后的自收缩与电阻率间的线性关系。此外,化学收缩在数量上等于自收缩与未充水毛细孔体积之和,从而确定了自收缩和未充水毛细孔占终凝后线性化学收缩的比例关系,并描述了水泥水化过程中自收缩和未充水毛细孔所占比例随时间的变化规律,从而可以通过测定水泥基材料的化学收缩来预测自收缩。

1 实验方法和材料

1.1 原材料与水泥基浆体配制

原材料采用P·O42.5普通硅酸盐水泥和Ⅱ级粉煤灰,其化学组成见表1。配制了5种不同配方的水泥基浆体,其配合比如表2所示,其中 w/b 表示浆体水胶比, β 表示胶凝材料中粉煤灰的掺量。

表1 水泥和粉煤灰的化学组成(质量百分数/%)

Table 1 Chemical composition of cement and fly ash by weight/%

化学组成	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	LOI
水泥	60.12	22.38	5.82	2.80	1.64	2.46	0.15	2.43
粉煤灰	4.82	52.54	32.2	4.71	1.16	1.06	1.16	1.95

表2 浆体配合比及其凝结时间、结构密实速度K和抗压强度

Table 2 The mixture ration, the setting time, the dense structure k and compressive strength of the paste

样品	w/b	胶凝材料组成/%		初凝时间 /h	终凝时间 /h	K	抗压强度/MPa	
		水泥(1- β)	粉煤灰(β)				1 d	3 d
P3F0	0.3	100	0	5.42	7.08	11.237 0	28.2	50.4
P3F30	0.3	70	30	6.18	7.90	5.711 4	16.2	34.4
P3F50	0.3	50	50	6.78	8.65	3.550 4	7.7	22.3
P35F30	0.35	70	30	6.75	9.75	4.571 7	10.6	25.8
P4F30	0.4	70	30	8.55	10.38	3.319 1	6.6	20.6

1.2 凝结时间和抗压强度的测定

根据GB/T 1346—2001,采用维卡仪测定浆体样品的凝结时间。水与胶凝材料混合搅拌的时间记为 t_0 ,初凝试针沉至距底板(4 ± 1) mm,即水泥基浆体达到初凝状态的时间记为 t_1 ,终凝试针的环形附件开始不能在浆体上留下痕迹,即水泥基浆体达到终凝状态的时间记为 t_2 ,则浆体样品的初凝时间和终凝时间分别为 $(t_1 - t_0)$ 和 $(t_2 - t_0)$ 。

采用YAW-300型全自动压力试验机测定浆体样品在1 d和3 d的抗压强度,加载速率为15 MPa/min。样品试块的尺寸为40 mm×40 mm×40 mm,在拆模前,试块与试模一起放在温度为 (20 ± 1) °C和湿度不低于90%的养护箱内养护,在1 d拆模后将试块放入温度为 (20 ± 1) °C的水槽中养护。

1.3 电阻率测试

水泥基浆体的电阻率采用CCR-II型无电极电阻率测定仪测试,如图2所示^[11-12]。

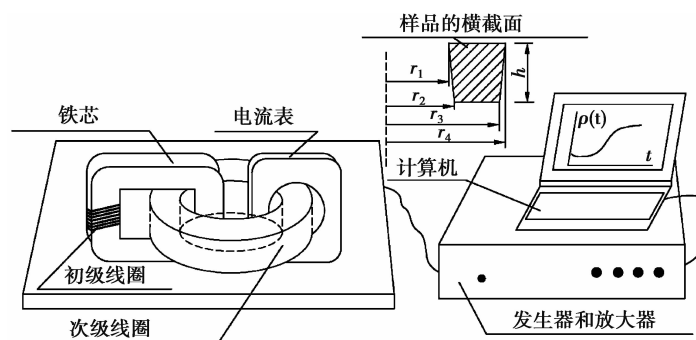


图2 无电极电阻率测定仪

Fig.2 Schematic setup of non-contact electrical resistivity measurement apparatus

根据表2配合比拌制水泥基浆体,将新拌水泥基浆体迅速倒入电阻率测定仪的试模中并手动振实水泥

基浆体, 加盖密封保持样品无水分蒸发, 然后启动测试软件系统开始测定浆体样品的电阻率。从加水到开始记录数据的时间控制在 5~10 min 内, 数据记录间隔为 1 min, 连续记录 72 h, 测试结束后, 用千分尺测量样品的高度, 并将测量高度输入到计算机中对电阻率进行校正, 得到样品在 72 h 内电阻率随时间变化的曲线, 测试环境温度为 20 ℃。

1.4 化学收缩测试

采用膨胀测定法测试水泥基浆体的化学收缩^[13], 即假定浆体内所有孔隙能够被养护水回填, 如图 3 所示。称取 10 g 左右的新拌水泥基浆体装入 60 mL 的广口瓶中, 振动广口瓶以使浆体表面平实, 瓶中浆体的厚度控制在 5~10 mm 之间, 然后用注射器向广口瓶中缓慢注入蒸馏水直至水面接近瓶口, 插入带有分度吸量管(1 mL)的橡皮塞, 再向吸量管中加入一滴石蜡油以防止水分蒸发, 最后把整套装置移入温度为 (20±1) ℃ 的恒温水槽中。将胶凝材料与水混合搅拌的时间作为起始时间, 1 h 后开始记录吸量管上的读数, 第 1 天读数记录间隔为 1 h, 第 2 天和第 3 天读数记录间隔为 2 h。水泥基浆体的化学收缩可按式(1)计算

$$W_{CS}(t) = 1\,000 \times (h_1 - h_t) / m_{fc}, \quad (1)$$

式中: $W_{CS}(t)$ 为 t 时刻浆体中每克胶凝材料的化学收缩, mm^3/g ; h_1 和 h_t 分别为 1 h 和 t 时刻吸量管上的读数, mL; m_{fc} 为浆体中胶凝材料的质量, g。

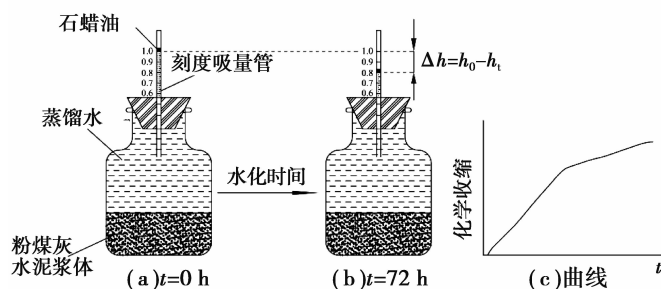


图 3 测试化学收缩的装置示意图

Fig.3 Illustration of the experimental setup for measuring chemical shrinkage

1.5 自收缩测试

采用棱柱体法测定水泥基浆体的自收缩, 棱柱体的尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm, 如图 4 所示。将新拌样品倒入胶砂试模中, 振捣均匀后, 用保鲜膜盖在试模表面, 然后放入温度为 (20±1) ℃ 和湿度不低于 90% 的养护箱中养护。在终凝时间拆模后, 立即用保鲜膜将试件密封起来, 随后放到自收缩的测试装置上, 调节电子千分表, 启动自收缩测试软件, 开始记录电子千分表上的读数。读数间隔为 1 min, 连续记录 3 d。

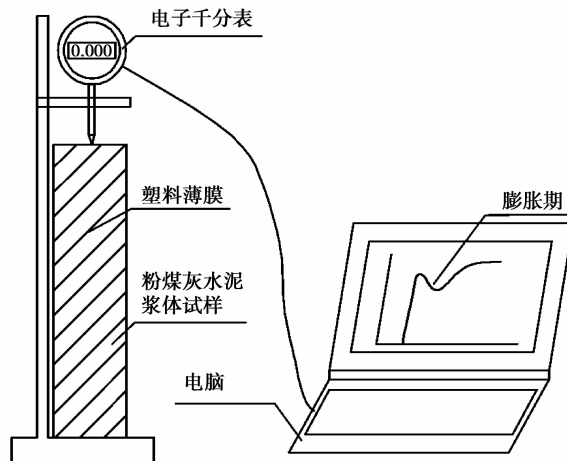


图 4 水泥浆体在终凝后的自收缩测试装置示意图

Fig.4 Illustration of the experimental setup for measuring autogenous shrinkage after final set

试件自收缩可按式(2)计算。

$$\varepsilon_{f-AS}(t) = 1\,000\,000 \times (H_{set} - H_t) / L, \quad (2)$$

式中: $\varepsilon_{f-AS}(t)$ 表示以终凝为测试起点样品在 t 时刻的线性自收缩, $\mu\text{m}/\text{m}$; H_{set} 和 H_t 分别为终凝时刻和 t 时刻电子千分表上的读数, mm ; L 为棱柱体的高度, $L=160\text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 水泥浆体的电阻率 ρ 、结构密实速度 K 及抗压强度 f 的关系

图5(a)表示固定水胶比为0.3的样品P3F0、P3F30、P3F50在72 h内的电阻率发展曲线,图5(b)表示固定粉煤灰掺量为30%的样品P3F30、P35F30、P4F30在72 h内的电阻率发展曲线。

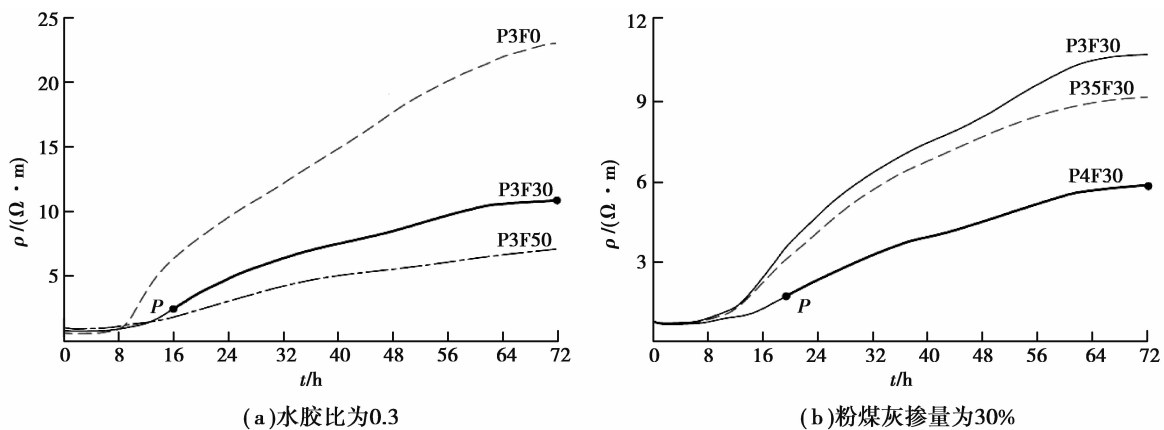


图5 水泥浆体的电阻率发展曲线

Fig.5 The electrical resistivity development of cement pastes

从图5可以看出,不掺粉煤灰的低水胶比样品P3F0具有最高的电阻率发展曲线斜率,72 h对应的电阻率值最高;从表2中可以看出,该样品在3 d(72 h)龄期的抗压强度也最高。

进一步分析发现,从电阻率微分曲线最大值点 P 对应的时间开始至72 h,电阻率随时间对数的发展在硬化后表现出线性关系,拟合方程可归纳为公式(3),式中 K 是线性关系的斜率,它表征了单位体积水泥浆体的结构密实速度^[14]。

$$\rho(t) = K \cdot \ln(t) + b, \quad (3)$$

样品P3F0、P3F30、P3F50、P35F30、P4F30在硬化期对应的 K 值分别为11.237 0、5.711 4、3.550 4、4.571 7、3.319 1,硬化期对应的 b 值分别为-25.770 0、-13.429 0、-8.186 5、-10.335 0、-8.221 2,5个样品按照 K 值的大小规律为:P3F0>P3F30>P35F30>P3F50>P4F30, K 与3 d抗压强度有相同的顺序。样品的3 d抗压强度 $f(3\text{d})$ 与 K 值的关系式见公式(4)。

$$f(3\text{d}) = 3.712\,9K + 9.618\,4. \quad (4)$$

从式(4)可知,样品的3 d抗压强度与 K 值具有较好的线性关系, K 值越大,表示样品的单位体积水泥浆体的电阻率发展曲线斜率越大,反映了单位体积水泥浆体中参与封孔的水泥颗粒较多,水化产物和强度增加速度快,因此,可以通过 K 值来预测样品的抗压强度。

2.2 水泥浆体的化学收缩及其与电阻率的关系

图6(a)表示不同粉煤灰掺量的样品P3F0、P3F30、P3F50在72 h内的化学收缩发展曲线,图6(b)表示不同水胶比的样品P3F30、P35F30、P4F30在72 h内的化学收缩发展曲线。

图6(a)表明,在水胶比固定在0.3的条件下,水泥浆的化学收缩随着粉煤灰掺量的增大而减小,这是由于粉煤灰取代了水泥,而在水化早期,粉煤灰几乎不参与火山灰反应,而主要作为矿物填充物稀释了水泥浆体^[15],提高粉煤灰掺量就会降低单位体积浆体中的水泥含量,从而降低了水泥水化量,致使浆体的化学收缩随着粉煤灰掺量的增加而降低。图6(b)表明,在粉煤灰掺量固定在30%的条件下,不同水胶比样品之间的

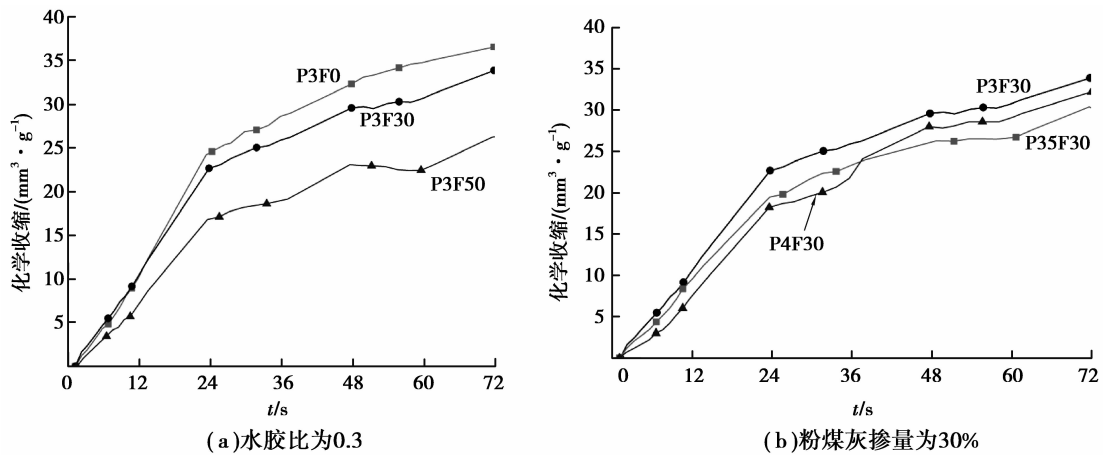


图 6 样品 P3F0、P3F30、P3F50、P35F30、P4F30 在 72 h 内的化学收缩

Fig.6 The chemical shrinkage of samples P3F0, P3F30, P3F50, P35F30, P4F30 during 72 h

化学收缩相差不大,除了样品 P4F30 在 36 h 后的化学收缩外,水泥浆的化学收缩随着水胶比的升高而降低,这是因为低水胶比浆体中有更多的水泥参与水化反应,相应地生成的水化产物如氢氧化钙的量就更大,由此可能激发小部分火山灰反应,生成水化产物,使得低水胶比的水泥-粉煤灰水化体系中的化学收缩偏高。

为了进一步分析化学收缩与电阻率之间的关系,将每克胶凝材料的化学收缩(mm^3/g)换算成单位体积浆体的化学收缩($V_{cs}(t)$, mm^3/mm^3),图 7 表示样品在 24 h 后的单位体积浆体的化学收缩与电阻率的关系曲线。从图 7 可以看出,样品的单位体积浆体的化学收缩随电阻率的发展表现出线性关系,样品的电阻率越大,则浆体的单位体积化学收缩越大,因此,可以通过电阻率来预测和分析浆体的化学收缩。从图 7 还可以看出,单位体积浆体的化学收缩与电阻率线性关系的斜率随着粉煤灰掺量的增大而增大,随水灰比的增大而增大,其原因是:对于大水灰比和大粉煤灰掺量的浆体 P4F30 来说,其电阻率随时间的增长速度较慢(见图 5(b)),达到相同的电阻率增量必须由较大的水化度或反应时间来达到。

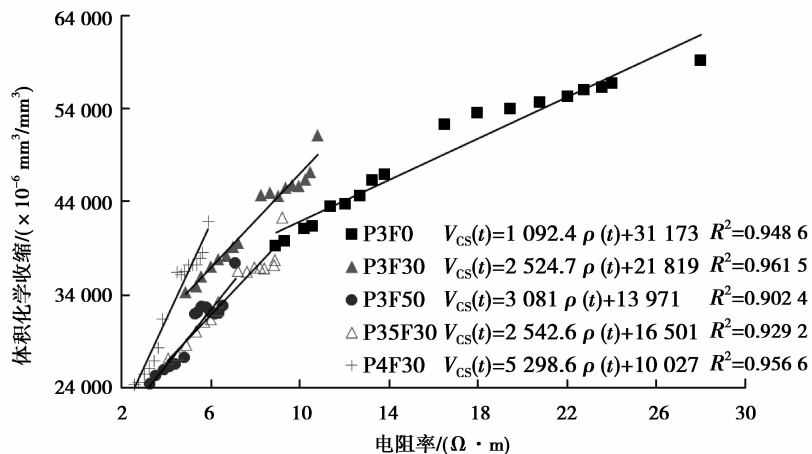


图 7 样品 24 h 后的体积化学收缩随电阻率的发展及其线性回归

Fig.7 Linear regression results of electrical resistivity and volumetrical chemical shrinkage of samples after 24 h

2.3 自收缩发展曲线及其与电阻率的关系

图 8(a)表示固定水胶比为 0.3 的样品 P3F0、P3F30、P3F50 在 72 h 内的自收缩发展曲线,图 8(b)表示固定粉煤灰掺量为 30% 的样品 P3F30、P35F30、P4F30 在 72 h 内的自收缩发展曲线。从终凝时间开始测试自收缩,到 3 d 龄期时结束。

从图 8 可以看出,所有样品的自收缩发展曲线都具有相同的发展趋势和特点,曲线上都有 3 个特征点,分别记为 A 点、B 点和 C 点。根据浆体自收缩曲线上的这 3 个特征点,将自收缩划分为 4 个发展阶段:(I)

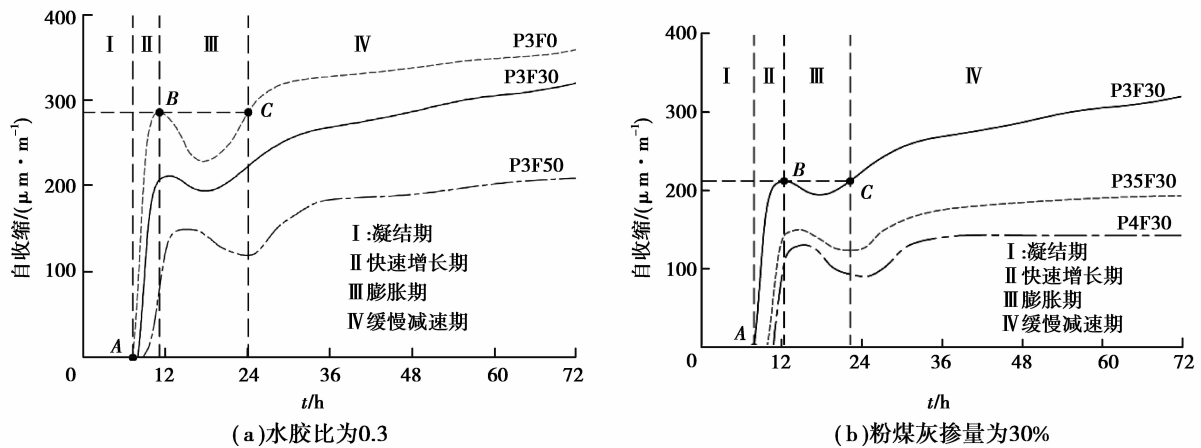


图8 水泥浆体在72 h内的自收缩

Fig.8 The autogenous shrinkage of cement pastes during 72 h

凝缩期、(II)快速增长期、(III)膨胀期、(IV)缓慢增长期。

在凝缩期(I),水泥浆体由塑性流动状态向固态转变,浆体自身还没有形成足够高强度的支撑骨架来约束表观体积变形,致使由水泥水化引起的内部体积减少量几乎全部转化为浆体的表观体积变形,即为凝缩收缩^[4]。凝缩期水泥浆体的表观体积变形由于所受约束很微弱,在浆体内产生的应力几乎为零,不会对浆体结构产生破坏,因此,浆体在凝缩前的表观体积变形又被称为无害变形^[16]。由于本文自收缩实验从样品的终凝时间开始,因此,图8没有显示出水泥浆体在凝缩时间之前的自收缩。在快速增长期(II),浆体因自干燥作用而导致自收缩迅速上升,这主要有以下2个方面的原因:一方面,水泥浆体虽然具有了保持形状不变的特征,但其整体强度和弹性模量等力学性能才开始发展,浆体的刚度还处于较低的水平,约束浆体表观体积变形的能力还很微弱;另一方面,终凝后的水泥水化速率加快^[17-18],致使水泥浆体内部自干燥作用增强,加快了自收缩发展。在膨胀期(III),水泥浆体内部温度变化引发浆体小幅膨胀和收缩回转^[19],致使自收缩曲线表现为暂时回落。随着水被进一步消耗,自干燥效应增强,使得自收缩又开始缓慢上升,当回到C点时便开始进入到下一阶段。在缓慢增长期(IV),由于水化反应逐渐变弱,以及硬化体骨架形成,浆体表观体积变形受到明显抑制,使得自收缩随着水化时间缓慢增长。

图8(a)表明,当水胶比固定为0.3时,水泥浆体的自收缩随着粉煤灰掺量的增大而降低。由于粉煤灰在早龄期很少参与反应,掺加粉煤灰就会减少单位体积浆体中水泥的水化量,因此,消耗毛细孔水的量减少,导致浆体中自干燥作用减弱,所引起的自收缩减小。图8(b)表明,当粉煤灰掺量固定为30%时,水泥浆体的自收缩随着水胶比的升高而降低,这是因为水胶比越大,浆体中的自由水越充分,致使浆体因水泥水化而引起的自干燥作用减弱,所引起的自收缩越小。

图8中样品的自收缩在后期的增长趋势主要取决于浆体中的水泥水化速度,这与图5中样品电阻率的增长趋势一致,为了分析样品后期的自收缩与电阻率之间的关系,将样品在30 h后的浆体自收缩($\epsilon_{AS}(t)$, $\mu\text{m}/\text{m}$)随电阻率的发展曲线见图9。从图9可以看出,样品的自收缩随电阻率的发展表现出线性关系,样品的电阻率越大,则浆体的自收缩越大,因此,可以通过电阻率来预测和分析浆体的自收缩。从图9还可以看出,单位体积浆体的自收缩与电阻率线性关系的斜率随着粉煤灰掺量的增大而增大,随水灰比的增大而减小,其原因是:对于大粉煤灰掺量的浆体P4F30来说,其电阻率随时间的增长速度较慢(见图5(b)),达到相同的电阻率增量必须由较大的水化度或反应时间来达到,而对于大小比浆体,由于自收缩较小,相同电阻率条件下,对应斜率就减小。

2.4 自收缩与线性化学收缩的比例关系

假设浆体的内部体积减少量为各向同性变形,则可通过把单位体积浆体的化学收缩($V_{CS}(t)$, mm^3/mm^3)除以3换算成相应的线性化学收缩($\epsilon_{CS}(t)$, $\mu\text{m}/\text{m}$)^[20],从而可以与线性自收缩进行对比分析。这里以样品P3F30为例,将水泥基浆体的电阻率、线性化学收缩和自收缩绘于图10中。

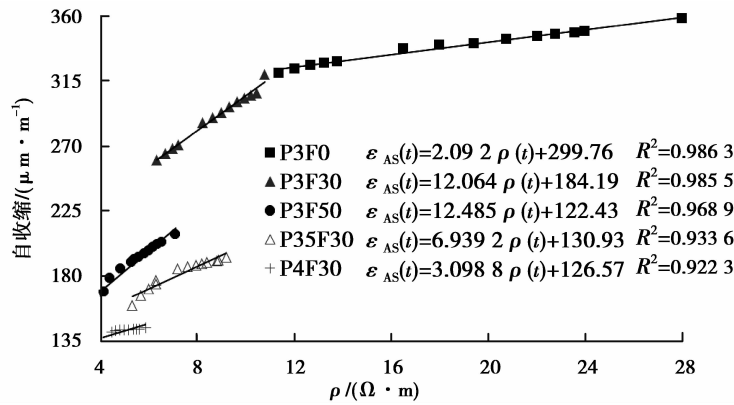


图 9 样品 30 h 后的自收缩随电阻率的发展及其线性回归

Fig.9 Linear regression results of autogenous shrinkage and electrical resistivity of samples after 30 h

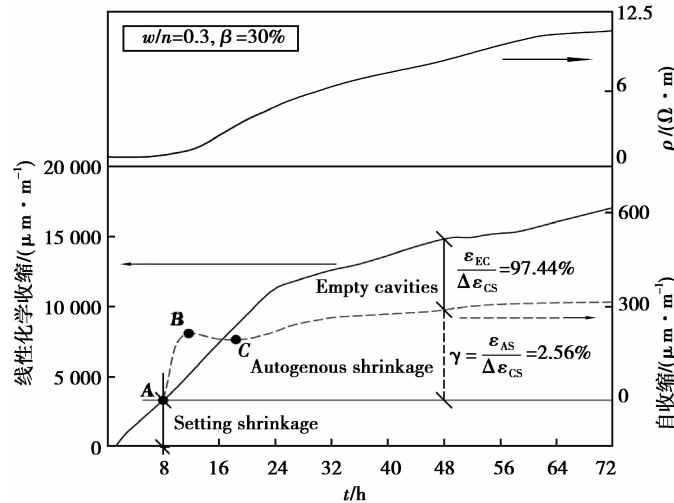


图 10 浆体样品 P3F30 的线性化学收缩和自收缩

Fig.10 The linear chemical shrinkage and autogenous shrinkage of sample P3F30

从图 10 可以看出,水泥基浆体在 24 h 后的电阻率、线性化学收缩和自收缩随时间的发展曲线具有相似的增长趋势。为了定量分析终凝后的线性化学收缩和自收缩之间的关系,扣除终凝以前的线性化学收缩($\epsilon_{CS}(\text{set})$),计算终凝后的线性化学收缩变化量($\Delta\epsilon_{CS}$),将样品 P3F30 在终凝时间、24 h、48 h 和 72 h 的线性化学收缩($\epsilon_{CS}(t)$)、终凝后线性化学收缩变化量($\Delta\epsilon_{CS}$)、终凝后自收缩变化量($\Delta\epsilon_{AS}$)列于表 3 中,再根据式 (5)计算自收缩变化量与线性化学收缩变化量的比值 γ ,并列于表 3 中。

$$\gamma = \frac{\Delta\epsilon_{f-AS}(t)}{\Delta\epsilon_{CS}} = \frac{\epsilon_{AS}(t)}{\epsilon_{CS}(t) - \epsilon_{CS}(\text{set})} \quad (5)$$

表 3 表明,终凝后自收缩在终凝后线性化学收缩中所占的比例随着水化时间的延长而降低,在 48 h 龄期时,只有 2.56%的终凝后线性化学收缩通过浆体的内部自干燥作用转化为自收缩,剩余 97.44%的终凝后线性化学收缩全部转化成未充水毛细孔,如图 10 所示。由此可见,随着浆体强度逐渐提高,其表观体积变形受到的约束逐渐增强,化学收缩中的大部分开始以未充水毛细孔的形式存在,而与未充水毛细孔所占体积分数相比,水泥浆体在终凝后的自收缩只是化学收缩中很小的一部分。

表3 样品终凝后的自收缩与线性化学收缩的比值 γ
 Table 3 The proportion γ of autogenous shrinkage to linear chemical shrinkage after final set

样品	收缩/ $(\mu\text{m} \cdot \text{m}^{-1})$	终凝时	24 h	48 h	72 h
P3F30	$\epsilon_{\text{CS}}(t)$	3 193	10 873	14 356	16 511
	$\Delta\epsilon_{\text{CS}} = \epsilon_{\text{CS}}(t) - \epsilon_{\text{CS}}(\text{set})$	0	7 680	11 163	13 318
	$\Delta\epsilon_{\text{AS}} = \epsilon_{\text{AS}}(t)$	0	222	286	320
	$\gamma = \Delta\epsilon_{\text{AS}} / \Delta\epsilon_{\text{CS}}$	—	2.89	2.56	2.40
P3F0		—	2.70	2.27	2.09
P3F50		—	2.41	2.23	2.02
P35F30	$\gamma = \Delta\epsilon_{\text{AS}} / \Delta\epsilon_{\text{CS}}$	—	2.17	2.08	1.79
P4F30		—	1.71	1.48	1.27

其他样品 P3F0, P3F50, P35F30 和 P4F30 在终凝后的自收缩与线性化学收缩的比值 γ 见表 3, 从表 3 可以看出, 随着水泥水化的进行, 浆体的强度逐渐提高, 其表观体积变形受到约束, 致使所有样品中自收缩与线性化学收缩的比值都减小, 而浆体中未充水毛细孔开始大量形成, 与化学收缩的比例逐渐增大。此外, 当粉煤灰掺量固定为 30% 时, 相同龄期的自收缩与线性化学收缩的比例随着水胶比的增大而逐渐降低。总的来说, 终凝后水泥浆基体的自收缩大概只占其终凝后线性化学收缩的 3%, 而且所占比例随着水泥水化的进行而逐渐减小。

此外, 根据参数 γ 和线性化学收缩, 可以通过式(6)来计算和预测水泥浆体自收缩 $\epsilon_{\text{a-AS}}(t)$, 参数 γ 与水胶比、养护龄期、胶凝材料的组成等有关, t_f 为浆体的终凝时间, 式(6)将为化学收缩和自收缩之间的相互换算和预测提供借鉴。

$$\epsilon_{\text{a-AS}}(t) = \begin{cases} \epsilon_{\text{CS}}(t) = \frac{1}{3}V_{\text{CS}}(t) & t < t_f; \\ \epsilon_{\text{f-AS}}(t) + \epsilon_{\text{CS}}(\text{set}) = \frac{\gamma}{3}V_{\text{CS}}(t) + \frac{1-\gamma}{3}V_{\text{CS}}(\text{set}) & t \geq t_f. \end{cases} \quad (6)$$

3 结 论

1) 水泥浆体的 3 d 抗压强度随浆体的结构密实速度 K 的发展表现出很好的线性关系, K 值越大, 浆体样品的抗压强度发展地越快, 因此, 可以通过 K 值来预测样品的抗压强度。

2) 根据自收缩发展的特征曲线, 可将自收缩划分为 4 个发展阶段: (I) 凝结期、(II) 快速增长期、(III) 膨胀期和 (IV) 缓慢增长期。样品在 24 h 后的单位体积浆体的化学收缩和 30 h 后的自收缩随电阻率的发展均表现出线性关系, 因此, 可以通过电阻率来预测样品的化学收缩和自收缩。

3) 化学收缩的存在形式表现为自收缩和未充水毛细孔, 而在终凝后, 水泥浆体的自收缩在化学收缩中所占比例随着水化时间的延长而降低, 与未充水毛细孔相比, 自收缩只是化学收缩中很小的一部分。

4) 参数 γ 将有助于定量描述水泥基材水化过程中自收缩在化学收缩中所占的比例变化, 并为化学收缩和自收缩之间的相互换算和预测提供参考。

参考文献:

- [1] Kim J K, Lee C S. Moisture diffusion of concrete considering self-desiccation at early ages[J]. Cement & Concrete Research, 1999, 29(99): 1921-1927.
- [2] Persson B. Self-desiccation and its importance in concrete technology[J]. Materials & Structures, 1997, 30(5): 293-305.
- [3] 李悦, 谈慕华, 张雄, 等. 混凝土的自收缩及其研究进展[J]. 建筑材料学报, 2000, 3(3): 252-257.
LI Yue, TAN Muhua, ZHANG Xiong, et al. Autogenous shrinkage of concrete and its research progress [J]. Journal Of Building Materials, 2000, 3(3): 252-257. (in Chinese)
- [4] Jensen O M, Hansen P F. Autogenous deformation and RH-change in perspective[J]. Cement & Concrete Research, 2001,

- 31(12):1859-1865.
- [5] 侯东伟.混凝土自身与干燥收缩一体化及相关问题研究[D].北京:清华大学,2010.
HOU Dongwei. Integrative studies on autogenous and drying shrinkage of concrete and related issues [D]. Beijing: dissertation of Tsinghua University, 2010. (in Chinese)
- [6] Loukili A, Khelidj A, Richard P. Hydration kinetics, change of relative humidity, and autogenous shrinkage of ultra-high-strength concrete[J]. *Cement & Concrete Research*, 1999, 29(4): 577-584.
- [7] Jiang Z, Sun Z, Wang P. Autogenous relative humidity change and autogenous shrinkage of high-performance cement pastes[J]. *Cement & Concrete Research*, 2005, 35(8): 1539-1545.
- [8] Li Y, Bao J, Guo Y. The relationship between autogenous shrinkage and pore structure of cement paste with mineral admixtures[J]. *Construction & Building Materials*, 2010, 24(10): 1855-1860.
- [9] Mccarter W J, Chrisp T M, Starrs G, et al. Characterization of physio-chemical processes and hydration kinetics in concretes containing supplementary cementitious materials using electrical property measurements [J]. *Cement & Concrete Research*, 2013, 50(7): 26-33.
- [10] 钱觉时,陈伟,汪宏涛,等.电阻率用于混凝土养护状态与效率评价研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(13): 1888-1891.
QIAN Jueshi, CHEN Wei, WANG Hongtao, et al. Resistivity used for concrete curing condition and efficiency evaluation research [J]. *Journal of functional materials*, 2013, 44 (13) : 1888-1891. (in Chinese)
- [11] Xiao L, Li Z. Early-age hydration of fresh concrete monitored by non-contact electrical resistivity measurement[J]. *Cement & Concrete Research*, 2008, 38(3): 312-319.
- [12] Li Z, Wei X. Preliminary interpretation of portland cement hydration process using resistivity measurements[J]. *Acı Materials Journal*, 2003, 100(3): 253-257.
- [13] Gomes A R, Ant3nio B, Medina V, et al. Chemical shrinkage of pastes made with shrinkage reducing admixtures[J]. *Key Engineering Materials*, 2011: 466.
- [14] 魏小胜,肖莲珍.用电阻率法确定混凝土结构形成的发展阶段及结构形成动力学参数[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(2): 171-179.
WEI Xiaosheng, XIAO Lianzhen. Determination and kinetics parameters of structure formation periods of concrete by electrical resistivity measurement[J]. *Journal of Silicate*, 2013, 41(2): 171-179. (in Chinese)
- [15] 阎培渝.粉煤灰在复合胶凝材料水化过程中的作用机理[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(S1): 167-171.
YAN Peiyu. The performance of fly ash during the hydration process of complex binder[J]. *Journal of silicate*, 2007, 35(S1): 167-171. (in Chinese)
- [16] 侯东伟,张君,孙伟.基于早期变形特征的混凝土凝结时间的确定[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(7): 39-45.
HOU Dongwei, ZHANG Jun, SUN Wei. Concrete of the of setting time based on the deformation characteristics of the early determination[J]. *Journal of Silicate*, 2009, 37(7): 39-45. (in Chinese)
- [17] 曾晓辉,隋同波,宓振军,等.电阻率法测定水泥的凝结时间[J]. *水泥*, 2009(1): 43-45.
ZENG Xiaohui, SUI Tongbo, MI Zhenjun, et al. Resistivity method to determine the setting time of cement[J]. *Journal of cement*, 2009(1): 43-45. (in Chinese)
- [18] Wei X, Zongjin L I. Early hydration process of portland cement paste by electrical measurement[J]. *American Society of Civil Engineers*, 2006, 18(1): 99-105.
- [19] Zhang J, Yu D H, Yuan G, et al. Integrative study on the effect of internal curing on autogenous and drying shrinkage of high-strength concrete[J]. *Drying Technology An International Journal*, 2013, 31(5): 565-575.
- [20] Loukili A, Chopin D, Khelidj A, et al. A new approach to determine autogenous shrinkage of mortar at an early age considering temperature history[J]. *Cement & Concrete Research*, 2000, 30(6): 915-922.

(编辑 王维朗)