中国科学: 技术科学 2011 年 第 41 卷 第 7 期: 869 ~ 875
www.scichina.com tech.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

养护温度对微膨胀复合胶凝材料性能的影响

冯竞竞, 苗苗, 阎培渝*

清华大学土木工程系, 土木工程安全与耐久教育部重点实验室, 北京 100084
* E-mail: yanpy@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2011-01-19; 接受日期: 2011-04-26
国家重点基础研究发展计划(“973 计划”)(批准号: 2009CB623106)资助项目

摘要 研究了养护温度对微膨胀复合胶凝材料的膨胀效能、强度、水化程度及微观结构的影响. 结果表明: 标准养护条件下(20℃), 结晶状钙矾石基本都生长在孔缝中, 对膨胀的贡献较小, 凝胶颗粒状钙矾石对膨胀的贡献更大; 提高养护温度(40℃)能够促进膨胀剂的水化, 但发展更快的强度限制了膨胀的发展, 凝胶或微晶状钙矾石对孔隙的填充使得中等养护温度的硬化胶凝材料浆体最为密实; 更高养护温度时(60℃), 硬化浆体内部生成了大量粗棒状钙矾石晶体, 导致其在水化早期即产生过大膨胀, 持续高温高湿环境使得少量钙矾石发生分解, 致使后期限制膨胀率有所降低. 适度的膨胀对硬化浆体的孔结构是有益的, 能够使大孔明显减少, 但过大的膨胀会对孔结构造成不利影响, 大孔数量偏多.

关键词
微膨胀复合胶凝材料
膨胀剂
养护温度
钙矾石

1 引言

使用补偿收缩混凝土浇筑大体积混凝土结构, 用以补偿其温度和干燥收缩, 已成为提高混凝土结构体积稳定性, 提高其抗渗抗裂能力, 降低开裂风险的一个有效手段.

大体积混凝土内部温升大, 散热慢, 外部水分难以进入, 近似于绝热绝湿的环境. 当混凝土底板厚度大于 1.5~2 m 后, 混凝土内部温度将在浇筑后的 2 至 3 天内达到 70°C~80°C, 并维持相当长时间. 我国使用的硫铝酸盐型膨胀剂的主要水化产物钙矾石, 在温度高于 60°C~70°C 时不稳定, 会发生分解[1], 失去补偿收缩作用. 钙矾石的分解产物 AFm, Al^{3+}和 SO_4^{2-}被 C-S-H 凝胶吸附, 当混凝土冷却后, 又重新生成钙矾石, 发生延迟钙矾石生成(DEF)现象, 可能在水化后期对混凝土的微观结构产生破坏作用[2]; 在低水胶比的大体积高强混凝土中, 只需少量钙矾石在致密的硬化浆体中生成, 即可造成很大的应力集中, 使之开裂[3]. 为有效控制大体积混凝土内部温度, 在胶凝材料中大量掺加粉煤灰、矿渣等矿物掺合料已成为必要的技术措施. 这可有效降低混凝土的温升, 推迟温峰值出现的时间[4]. 但是胶凝材料组分的复杂化加剧了膨胀剂水化环境的复杂性, 粉煤灰、矿渣等矿物掺和料的水化反应会消耗 $Ca(OH)_2$, 可能使混凝土中缺乏足够的 $Ca(OH)_2$, 而增大硫铝酸盐型膨胀剂形成钙矾石的难度. 因此多种材料的复掺对膨胀剂效能的发挥值得探讨.

现在大体积混凝土的强度越来越高, 可达到C50. 在钢管混凝土结构中, 为避免钢管内部混凝土与钢

英文版发表信息: Feng J J, Miao M Yan P Y. The effect of curing temperature on the properties of shrinkage-compensated binder. Sci China Tech Sci, 2011, 54: 869–875, doi: 10.1007/s11431-011-4443-8

管壁脱开, 也经常使用补偿收缩混凝土, 其混凝土强度等级可达 C70. 高强混凝土的强度高, 增长快, 在混凝土内部迅速形成很强的约束, 对膨胀剂的效能发挥产生抑制作用. 王栋民等人[5]曾对高性能膨胀砂浆和膨胀混凝土进行过一些研究, 认为混凝土的强度增长应与膨胀效应的发挥协调.

已有研究表明[6], 不论胶凝材料组成如何, 30°C 和 40℃养护时混凝土的限制膨胀率最大, 50°C 养护时限制膨胀率开始降低, 60°C 养护时限制膨胀率低于 20°C 养护时的数值. 该试验研究采用的膨胀砂浆强度较低, 强度对膨胀率的抑制作用较小. 如果混凝土强度高, 发展快, 则会对其膨胀产生很大的抑制作用; 如果混凝土的膨胀与强度发展相协调, 则膨胀可能会促进强度的发展. 膨胀剂与水泥是水化性能相差很大的两种材料, 膨胀剂使混凝土产生体积膨胀, 同时对混凝土强度, 特别是约束条件下的强度也会有所贡献. 混凝土结构内部的温度高, 会同时促进水泥和膨胀剂的水化, 导致膨胀剂与水泥对有限水分的剧烈竞争. 在高温环境中, 主要膨胀源钙矾石的生成速率、生成位置、形貌等都会发生很大变化, 对混凝土的膨胀和强度发展产生很大影响[7, 8]. 因此, 高温环境中混凝土的膨胀与强度发展的协调关系应该引起重视.

本文针对大体积高强混凝土内部温度偏高、胶凝材料组成复杂、强度高等特点, 以水泥-膨胀剂-磨细矿渣-硅灰组成的四元胶凝材料为研究对象, 开展温度对膨胀剂膨胀效能的影响规律研究.

2 实验

2.1 原材料

试验所用原材料为：用于外加剂检验的基准水泥, 为纯硅酸盐水泥; 硫铝酸钙-氧化钙类 HCSA 膨胀剂; S95 磨细矿渣(比表面积 500 m^2/kg); Elkem 920U 型硅灰; 水泥强度检测用标准砂; 萘系高效减水剂(减水率 19.1%). 水泥、膨胀剂、磨细矿渣及硅灰的化学组成详见表 1.

2.2 试验配比

试验用胶凝材料由硅酸盐水泥、膨胀剂、磨细矿渣和硅灰组成. 其中硅灰掺量为胶凝材料的 7.5%, 膨胀剂和磨细矿渣掺加量为 10%和 22.5%, 砂胶比为 2.0; 水胶比为 0.4. 减水剂的掺量按照胶砂的跳桌流动度达到 200 mm 左右确定.

2.3 实验方法

按照上述材料配合比制作胶凝材料胶砂试件. 胶凝材料胶砂搅拌、成型均按照 GB/T17671 规定进行. 试件共分为如下两类.

限制膨胀试件: 共 3 组带ϕ4-40 mm×40 mm×158 mm 钢筋限制器的胶凝材料胶砂试件, 用于测定养护温度为 20°C, 40°C 和 60°C, 相对湿度为 100%时的胶凝材料胶砂的限制膨胀率. 按照《混凝土膨胀剂》GB23439-2009 的规定, 试件在温度为 20°C±2°C, 相对湿度为 60%±5%的条件下养护至抗压强度达到 10±2 MPa 时脱模, 测完初长后分别放在不同温度的养护箱内养护, 然后定期进行限制膨胀率测试.

限制强度试件：每个养护温度分别成型 5 组 40 mm×40 mm×160 mm 的胶砂试件, 用来测试不同龄期(1 d, 3 d, 7 d, 14 d, 28 d)时的胶砂强度. 为了模拟实际结构内部的限制状态, 强度试件均带模养护且表面加盖钢板进行三向约束, 至规定龄期后拆模进行强度测试. 为了研究材料限制膨胀率与强度的匹配关系, 强度试件与限制膨胀试件的龄期计算方法相同, 均以限制膨胀试件脱模时间为起点.

在离心管中成型与砂浆同配比的胶凝材料净浆, 养护条件与胶砂试件保持一致. 到规定龄期, 将净浆样品取出, 浸泡在丙酮中终止水化反应, 然后用于微观结构分析.

表 1 原材料化学组成(%)

Raw material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O_{eq}	LOSS
Cement	21.53	4.41	2.81	64.04	1.74	2.94	0.55	1.51
Expansinve agent	4.96	6.52	0.99	64.18	2.67	14.97	0.18	4.67
Slag	29.66	14.66	0.38	43.85	7.32	1.09	0.48	<0.01
Silica fume	95.0	0.30	0.80	0.40	0.30	0.50	0.59	

3　试验结果分析及讨论

3.1　限制膨胀率及抗压强度测试结果分析

不同温度养护下胶凝材料胶砂的限制膨胀率和抗压强度见表 2.

由表 2 所列数据可知:

(i) 限制膨胀率. 20℃养护时, 胶砂试件的限制膨胀率在前 7 d 增长迅速, 1 d 膨胀量即为 5.99×10^{-4}, 7 d 后限制膨胀率增长缓慢. 所用膨胀剂的限制膨胀率增长规律与前期试验结果相同, 即膨胀效能发挥迅速, 1 d 时胶砂试件的膨胀量即可接近 100 d 膨胀量的 50%, 7 d 时膨胀效能平均发挥 80%左右[9]. 40°C 养护时, 胶砂试件各龄期的限制膨胀率均低于 20°C 养护时, 且 3 d 后膨胀量基本不再增长; 60°C 养护时, 胶砂试件的 1 d 膨胀量即达到最大值, 约是 20°C 时 1 d 膨胀量的 4 倍, 之后不再增长, 28 d 时略有降低. 可见硫铝酸钙-氧化钙类膨胀剂对环境温度非常敏感, 高温养护导致其限制膨胀率的增长规律在 40°C 和 60°C 时截然不同.

(ii) 强度. 高温养护显著促进了胶砂试件强度的早期增长, 但却导致其后期强度增长缓慢, 甚至不增长. 各龄期抗折强度, 40°C 养护时最高, 20°C 养护时居中, 60°C 养护时最低; 不同养护温度下抗压强度的增长规律与抗折强度基本相同. 总体来讲, 40°C 养护时强度最高, 20°C 养护时居中, 60°C 养护时最低. 3 种养护温度下试件强度的大小排序与限制膨胀率的大小排序刚好相反. 高温养护虽然显著促进了膨胀剂和水泥的水化, 但也加剧了膨胀剂和水泥对水的争夺, 使得膨胀与强度的矛盾得以显现.

(iii) 限制膨胀率与强度的增长规律. 20°C 养护时, 随着龄期增长, 胶砂试件的膨胀与强度的增长趋势相同, 且各龄期增长速率接近, 可见膨胀与强度随龄期的发展非常协调; 40℃养护时, 3 d 以后限制膨胀率不变, 而强度仍有 20%的增长, 可见此时膨胀与强度发展有些不协调, 强度对限制膨胀率有一定的抑制作用; 60°C 养护时, 膨胀与强度随龄期的发展趋势相差最大, 不仅 1 d 后强度增长缓慢, 而且强度数值偏低, 这说明强度的发展受到了膨胀的影响. 可见, 40°C 养护时早期过高的强度限制了膨胀的发展, 60°C 养护时早期过大的膨胀影响了后期强度的增长.

60°C 养护时 1 d 的抗压强度与 40°C 时的基本相同, 但抗折强度却明显小于 40°C 时, 且 1 d 后强度增长缓慢, 3 d 后各龄期抗压强度和抗折强度均明显小于 20℃时. 按如下公式计算导入膨胀砂浆中的膨胀应力:

$$\sigma = \mu \cdot E \cdot \varepsilon, \tag{1}$$

式中, σ为膨胀应力(MPa), μ为配筋率, 取 0.79%, E 为限制钢筋的弹性模量, 取 2.0×10^5 MPa, ε为所测龄期的限制膨胀率. 按照公式(1)计算得 60℃养护的膨胀砂浆 1 d 时内部的膨胀应力为 3.7 MPa, 1 d 的抗折强度仅为 5.47 MPa, 两数值比较接近, 膨胀应力在膨胀砂浆内部的某些薄弱环节可能导致裂缝和应力集中现象. 60°C 和 40°C 在 1 d 时抗压强度相差无几, 而抗折强度相差较大. 因此 60°C 养护 1 d 时膨胀砂浆内部过大的膨胀应力对其微观结构造成了不利影响.

3.2　化学结合水结果分析

对胶凝材料浆体进行化学结合水量测试, 具体操作和计算步骤如下: 取碎块磨细, 在 60°C 烘箱中烘 24 h 至恒重, 随后高温(1000°C)灼烧至恒重. 化学结合水量计算公式见如下两式:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1} - W_1, \tag{2}$$

$$W_1 = f_c \cdot W_{C,I} + f_H \cdot W_{H,I} + f_F \cdot W_{F,I} + f_s \cdot W_{S,I}, \tag{3}$$

其中, W 为单位质量胶凝材料的化学结合水量(%), m_1 为 65°C 烘干后试样的质量(g), m_2 为 1000°C 灼烧后试样的质量(g), W_I 为单位质量胶凝材料的烧失量, $W_{C,I}$,

表 2　胶凝材料胶砂的限制膨胀率及强度

Age (d)	Restricted expansion rate /10^{-4}			Flexural strength/MPa			Compressive strength/MPa		
	20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C
1	5.99	4.29	23.46	5.62	7.77	5.47	26.90	44.20	41.48
3	8.35	6.10	23.35	6.98	10.45	6.52	38.20	56.40	42.38
7	10.06	6.19	23.16	7.62	11.08	6.73	47.80	61.30	44.72
14	10.87	6.09	23.13	8.92	10.50	8.00	56.80	62.95	48.50
28	11.25	6.10	21.18	9.68	10.78	7.95	61.90	68.10	48.48

$W_{H,I}$, $W_{F,I}$, $W_{S,I}$分别为水泥、膨胀剂、硅灰和矿渣的烧失量, f_c, f_H, f_F, f_S分别为水泥、膨胀剂、硅灰和矿渣在胶凝材料中所占比例. 不同养护温度下硬化胶凝材料浆体的化学结合水量如图 1 所示.

高温养护虽然大大促进了膨胀剂和水泥的早期水化, 但却影响它们的后期水化进程, 使得后期水化进展缓慢, 28 d 时 40°C 和 60°C 养护条件下的水化程度与 20°C 养护时的相差无几. 原因可能是早期大量生成的水化产物对未水化胶凝材料颗粒的包裹阻碍其进一步水化. 在 40°C 和 60°C 养护条件下 1 d 时胶凝材料的化学结合水量几乎相等, 两者 1 d 的抗压强度也相差不大, 但限制膨胀率却相差甚远, 初步判断, 限制膨胀率不仅与膨胀源的生成数量有关, 与其结晶形态也有很大关系. 1 d 后 60℃的化学结合水量均大于 20°C 和 40°C, 但强度却低于 20°C 和 40°C, 说明早期过大的膨胀应力的确对硬化浆体微观结构造成了不利影响.

3.3 压汞试验结果分析

采用 Autopore Ⅱ 9220 型压汞仪对不同养护温度下硬化胶凝材料浆体进行孔隙特征测定, 试验最大压力为 400 MPa, 可测孔径范围为 3~3.14×10^5 nm, 试验结果如图 2 所示.

胶凝材料浆体成型 20 h 后拆模, 龄期用 0 d 表示. 由图 2 可见: 拆模时硬化胶凝材料浆体内部大于 100 nm 的大孔数量远远多于长龄期的试样, 此时胶凝材料仅水化了 20 h, 硬化浆体结构刚刚形成, 因此微观结构较为疏松、孔较为粗大. 随着龄期增长, 3 种养护温度下硬化水泥浆体的孔隙率都有不同程度的降

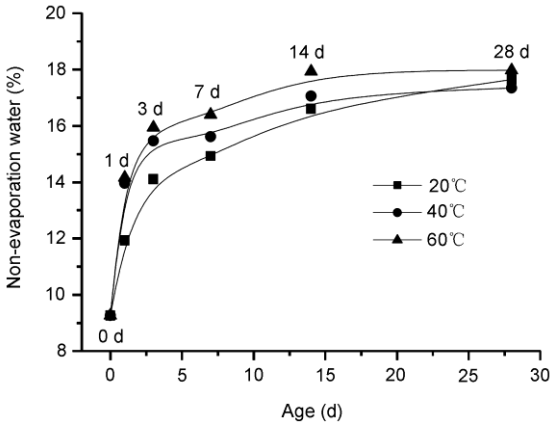

图 1 不同养护温度下硬化胶凝材料浆体的化学结合水量

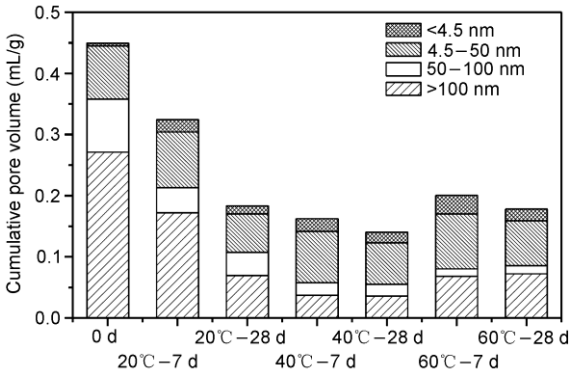

图 2 硬化水泥浆体在不同养护温度和龄期时的累积孔体积柱状图

低, 浆体结构更为密实. 其中 20°C 养护下 7 d 到 28 d 之间孔隙率变化最显著, 大孔和小孔都大量减小, 与这段期间其化学结合水量迅速增长相吻合; 高温养护的硬化浆体孔隙率变化最小, 且基本都是小于 50 nm 的小孔数量减少, 大孔数量基本没变, 可见高温养护大大促进了膨胀剂和水泥的早期水化, 后期水化进程缓慢. 试验结果显示, 40°C 养护条件下硬化浆体结构最为密实, 所以其强度最高; 60°C 养护条件下硬化浆体内部大于 100 nm 大孔数量在 28 d 时最多, 约是 40°C 时的两倍. 因此可见适度的膨胀对孔结构是有益的, 能够使大孔明显减少, 但过大的膨胀会对孔结构造成不利影响, 大孔数量偏多.

3.4 硬化浆体的显微形貌

采用 FEI Quanta 200 FEG 环境电子扫描电镜, 在高真空模式观察了不同温度下养护的硬化胶凝材料浆体的显微形貌(图 3).

通过图 3 可以看出, 20 h 拆模时各种水化产物刚刚形成, 主要水化产物水化硅酸钙凝胶(C-S-H)呈现绒球状(如图 3(a)标记处所示), 结构非常疏松, 孔隙粗大, 与压汞试验结果相吻合, 在孔隙中无水化物填充, 但孔壁上能发现水化产物刚刚露出的“头角”; 此时细针状 AFt 刚刚形成, 与绒球状 C-S-H 交织在一起, 较难分辨. 20°C 养护 7 d 后硬化胶凝材料浆体的结构已经比较致密, 孔隙中生长了大量约 3~5 μm 长的针状钙矾石晶体, 但与 40°C 和 60°C 养护同龄期的硬化胶凝材料浆体相比, 其内部结构还是比较疏松. 40°C 养护条件下水泥硬化浆体的微观结构最为密实, 孔隙中填充满了密密麻麻的细小针状钙矾石, 长度不

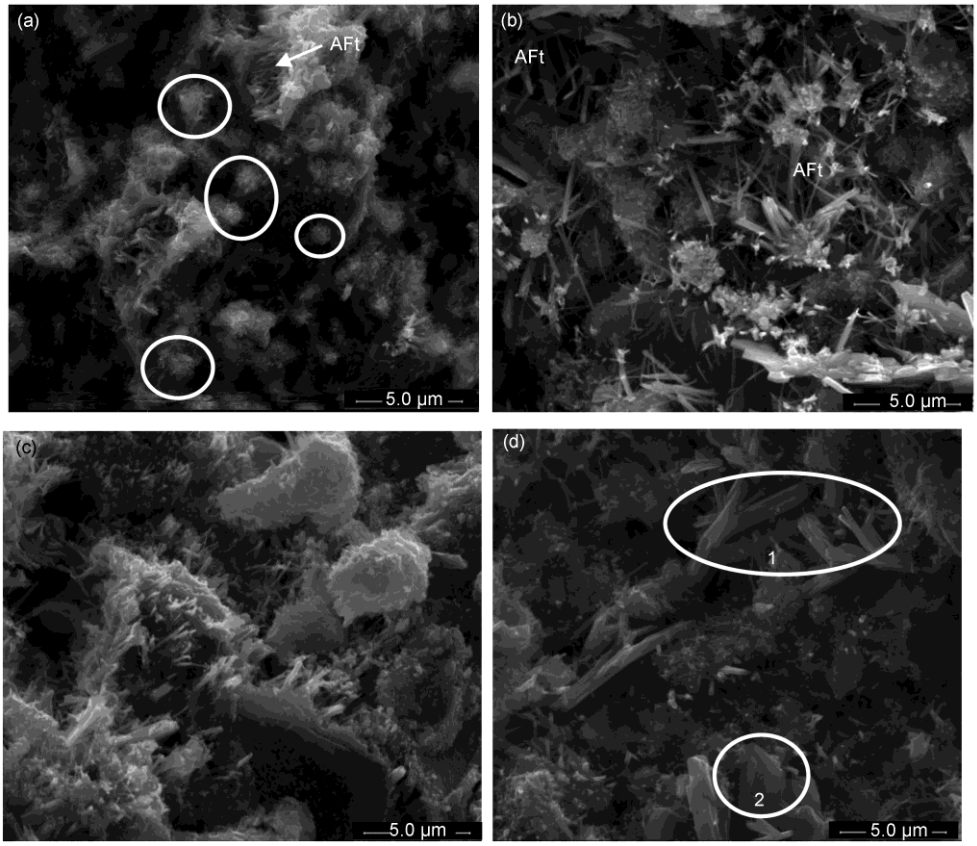

图 3　不同温度和不同龄期下硬化胶凝材料浆体的微观形貌

(a) 20℃, 20 h;　(b) 20℃, 7 d; (c) 40℃, 7 d; (d) 60℃, 7 d

足 1 μm, 这可能由生长空间小、结晶速度快等导致. 60°C 养护条件下水泥硬化浆体 7 d 时微观结构也非常致密, 与 40°C 的显著不同是其微观结构中到处可见粗大结晶体(如图 3(d)中标记 1), 通过微区能谱分析可确定为钙矾石, 60°C 时 1 d 膨胀量即可达到 23.46×10^{-4}, 可能与其有很大关系; 同时 XRD 的分析结果显示, 此时有少量单硫型水化硫铝酸钙(AFm), 观察时也发现了其六角板状的典型形貌, 如图 3(d)中标记 2 所示, 这可能是后期膨胀砂浆限制膨胀率降低的主要原因.

3.5　钙矾石含量的变化及结晶形态分析

利用 XRD 步进扫描方法(Cu K_α, 45 kV, 200 mA)对 7 d 龄期时的硬化浆体中钙矾石含量变化进行分析. 2θ 步进速度 0.01°/步, 每步停留 10 s, 扫描范围根据钙矾石最强衍射特征峰(9.73 Å)所在的角度(2θ=9.09°)确定为 2θ=8.5°~10.0°. 积分衍射峰面积(扣除基底), 半定量计算钙矾石相对含量(表 3). 由表 3 可以看出, 40°C 养护 7 d 时浆体内钙矾石含量显著少于同龄期 20°C 和 60°C 养护的浆体.

在进行 SEM 观测的同时, 对 3 种养护温度下硬化胶凝材料浆体的 C-S-H 凝胶均随机选取 10 个点进行能谱分析, 最后取平均值, 结果详见表 4. 表 4 中 20°C-7d-Blank 的样品为不掺加膨胀剂的空白对比样, 所有样品龄期均为 7 d.

通过试验结果可以看出, 掺加膨胀剂后的 C-S-H 中 S 的含量明显高于空白样, Al 的含量基本没变, 仅 40°C－7 d 中 Al 的含量有所增加. 根据所用原材料的化学组成及膨胀剂掺加到水泥中的比例为 10%, 可计算得到, 水泥和膨胀剂的二元体系中含有 4.62%的 Al_2O_3 和 4.14%的 SO_3, 如果所有的 Al_2O_3 都生成 AFt, 则需要 10.87% 的 SO_3, 可见体系是富铝贫硫的; 如果考虑水泥、膨胀剂、矿渣和硅灰的四元胶凝体系, 则体系更加是富铝贫硫的. 结合表 4 的试验结果, 可

表 3　钙矾石的 XRD 半定量分析结果

Curing temperature	2θ	Integrated intensity
20°C	9.0983	45037
40°C	9.1123	31738
60°C	9.1141	48302

表 4　C-S-H 的化学成分能谱分析结果

Curing temperature	CaO	SiO_2	Al_20_3	SO_3	Atomic ratio
20°C	54.41	31.70	6.04	7.85	$C_{1.84}S\bar{S}_{0.19}A_{0.22}$
40°C	56.13	27.49	7.57	8.81	$C_{2.19}S\bar{S}_{0.24}A_{0.32}$
60°C	51.75	34.00	6.56	7.69	$C_{1.63}S\bar{S}_{0.17}A_{0.23}$
20℃-Blank	60.21	30.75	6.00	3.04	$C_{2.11}S\bar{S}_{0.07}A_{0.23}$

以确定在 C-S-H 中混合有部分凝胶颗粒状 AFt, 这部分凝胶颗粒状 AFt 与 C-S-H 凝胶交织到一起很难分辨, XRD 分析也很难发现其衍射峰; 有学者称这种胶体为“硫铝硅凝胶”[10], 即 C-S-A-$\bar{S}$-H 凝胶, 因为这种凝胶与 C-S-H 均为无固定外形、无一定化学组成和结构的胶体, 只是 Al 和 S 的含量更高, 这种凝胶是补偿收缩混凝土膨胀的主要驱动力. 这种凝胶颗粒状 AFt, 在 C-S-H 中成核生长, 分散在 C-S-H 中或被 C-S-H 吸附, 具有较大膨胀性. 通过表 4 还可以看出, 在 C-S-H 中 S 的含量, 40℃最高, 其次是 20°C, 60°C 的最低, 证明了在 40°C 养护条件下 AFt 更多以凝胶颗粒状存在.

3.6　膨胀机理分析

关于膨胀驱动力, 比较典型的有 3 种观点: 1)是由局部化学反应或者由溶液形成晶体的生长压力, 2)带有负电荷具有胶体尺寸的钙矾石或水泥凝胶吸水引起的膨胀, 3)由渗透压引起的膨胀. 游宝坤的研究结果将上述 1, 2 两种观点统一了起来, 他认为在水泥石孔缝中存在钙矾石结晶体, 其结晶生长力能产生体积膨胀, 更多的是在水泥凝胶区中生成难以分辨的凝胶状钙矾石, 由于凝胶状钙矾石吸水肿胀和结晶状钙矾石对孔缝产生的膨胀压的共同作用, 使水泥石产生体积膨胀, 而凝胶状钙矾石的膨胀驱动力比结晶状钙矾石大得多[11].

通过本研究并结合前期试验结果[9]发现：20°C 养护条件下, 水胶比越小, 凝胶颗粒状钙矾石的生成几率越大, 限制膨胀率也越大; 磨细矿渣掺量越多, 早期孔隙越大, 结晶状钙矾石的生成几率就越大, 限制膨胀率越小. 结晶状钙矾石基本都生长在孔缝中, 它只有填充满孔隙后才能产生膨胀驱动力, 所以对膨胀的贡献较小, 可见在 20°C 养护条件下, 凝胶状钙矾石对膨胀的贡献更大.

40°C 的高温养护显著促进了膨胀剂和水泥的水化, 各龄期强度均高于 20°C 养护时, 3 d 时抗压强度即高达 56 MPa, 此时强度是影响膨胀大小的关键, 3 d 以后限制膨胀率不再增长说明膨胀受到了强度的限制. 硬化浆体内钙矾石更多为凝胶颗粒状, 结晶状钙矾石表现为长度不足 1 μm 的细小针状, 它在孔隙中的大量密集填充, 使得 40°C 养护的硬化水泥浆体孔结构最为密实, 大孔最少. 因此对高强膨胀砂浆或高强膨胀混凝土而言, 不建议采用高温养护, 必要时温度也不宜超过 40°C.

60°C 养护时, 1 d 强度依然很高, 虽然化学结合水量与 40°C 时相差无几, 但大量粗棒状结晶状钙矾石的生成以及大量凝胶状钙矾石的吸水肿胀, 使得膨胀力突破了强度的束缚, 1 d 即达到最大膨胀量, 1 d 后限制膨胀率不再增长, 这说明膨胀剂的水化在 60°C 高温作用下集中在 1 d 前; 1 d 后强度数值偏低且增长缓慢的主要原因是, 早期膨胀砂浆内部过大的膨胀应力对其微观结构造成了不利影响, 大孔数量偏多.

4　结论

(i)硫铝酸钙-氧化钙类膨胀剂膨胀效能的发挥对温度非常敏感, 养护温度越高, 膨胀剂的水化速度越快, 膨胀作用发挥越早; 膨胀效能的发挥与混凝土的强度、主要膨胀源钙矾石的生成数量及其结晶形态等都有很大关系, 膨胀需要与其强度协调发展才可以取得较好的补偿收缩效果. 对高强膨胀砂浆或高强膨胀混凝土而言, 不建议采用高温养护, 必要时温度也不宜超过 40°C.

(ii)室温养护条件下, 凝胶颗粒状钙矾石对膨胀的贡献更大; 结晶状钙矾石基本都生长在孔缝中, 对膨胀的贡献较小; 升高养护温度可促进膨胀剂的水化, 但发展更快的强度限制了膨胀的发展, 凝胶或微晶状钙矾石对孔隙的填充使得中等养护温度的硬化胶凝材料浆体最为密实; 更高养护温度时, 硬化浆体内部生成了大量粗棒状钙矾石晶体, 导致其在水化早期即产生过大膨胀, 持续高温高湿环境使得少量钙矾石发生分解, 致使后期限制膨胀率有所降低.

(iii)适度的膨胀对硬化浆体的孔结构是有益的, 能够使大孔明显减少, 但过大的膨胀会对孔结构造成不利影响, 大孔数量偏多.

参考文献

1 Brown P W, Bothe J V. The stability of ettringite. Adv Cem Res, 1993, 5: 47–63

2 Yan P Y, Qin X. The effect of expansive agent and possibility of delayed ettringite formation in shrinkage-compensating massive concrete. Cem Concr Res, 2001, 31: 335–337

3 Yan P Y, Zheng F, Peng J, et al. Relationship between delayed ettringite formation and delayed expansion in massive shrinkage-compensating concrete. CemConcr Compos, 2001, 26: 687–693

4 詹树林, 钱晓倩, 王章夫, 等. 复合膨胀掺合料对水化热和混凝土温升的影响. 材料科学与工程, 2002, 20: 22–26

5 王栋民, 金欣, 欧阳世翕. 水泥-膨胀剂-磨细矿渣复合胶凝材料膨胀与强度发展的协调性研究. 硅酸盐学报, 2002, 30: 59–63

6 阎培渝, 陈广智. 养护温度和胶凝材料组成对膨胀剂限制膨胀率的影响. 建筑技术, 2001, 32: 22–23

7 Tosun K, Baradan B. Effect of ettringite morphology on DEF-related expansion. Cem Concr Compos, 2010, 32: 271–280

8 Pelletier L, Winnefeld F, Lothenbach B. The ternary system Portland cement-calcium sulphoalumninate clinker-anhydrite: Hydration mechanism and mortar properties. Cem Concr Compos, 2010, 32: 497–507

9 冯竟竟, 苗苗, 阎培渝. 膨胀剂在复合胶凝体系中的膨胀效能评估. 见: 第五届全国混凝土膨胀剂学术交流会. 上海, 2010

10 席耀忠. 关于膨胀混凝土若干问题的讨论. 混凝土与水泥制品, 2007, (5): 1–5

11 赵顺增, 游宝坤. 补偿收缩混凝土裂渗控制技术及其应用. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010