

DOI:10.11918/202407009

掺硫铝酸钙类膨胀剂白水泥净浆干燥收缩与水分损失关联

梁华明¹,朱文彬²,郭鑫志¹,卢艺菲¹,周春圣¹

(1. 哈尔滨工业大学 土木工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 中南安全环境技术研究院股份有限公司, 武汉 430071)

摘要: 为精确解析干燥条件下掺硫铝酸钙类膨胀剂水泥基材料的收缩行为, 深入揭示低相对湿度条件下硫铝酸钙类膨胀剂补偿收缩效果下降的机制, 利用低场磁共振弛豫技术, 结合 X 射线衍射、质量与长度测试, 在不同相对湿度下对掺与不掺硫铝酸钙类膨胀剂白水泥净浆的干燥收缩历程进行 10 个月的长期监测, 从含水量及水分状态角度, 定量描述白水泥净浆干燥失水和收缩的演变规律, 阐明硫铝酸钙类膨胀剂导致干燥收缩落差增大的作用机制。结果表明: 在相对湿度为 75%、43%、11% 的环境中干燥, 白水泥净浆失水量和干燥收缩均持续增大直至稳定, 3 类环境中各试件干燥收缩与相对失水量间的关系基本保持一致; 随干燥时间延长, 单位失水量导致的干燥收缩先降低后升高, 干燥进程中净浆内部各级孔隙失水规律不同, 且各湿度条件下的干燥收缩机制存在差异; 掺入硫铝酸钙类膨胀剂后, C-S-H 凝胶纳米孔结构会发生一定粗化, 干燥时易损失更多可蒸发水, 且膨胀剂水化生成的钙矾石还会损失 2~5 个结晶水, 二者共同导致净浆水分损失与干燥收缩增大; 在低湿度环境中应用硫铝酸钙类膨胀剂时, 需注意这两个因素导致收缩落差增大的影响。

关键词: 白水泥; 硫铝酸钙类膨胀剂; 干燥收缩; 水分损失; 低场磁共振

中图分类号: TU528.01

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2025)01-0140-09

Relationship between drying shrinkage and water loss of white cement paste containing calcium sulfoaluminate expansive agent

LIANG Huaming¹, ZHU Wenbin², GUO Xinzh¹, LU Yifei¹, ZHOU Chunsheng¹

(1. School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. Central-Southern Safety and Environment Technology Institute Co. Ltd., Wuhan 430071, China)

Abstract: To accurately analyze the shrinkage behavior and mechanism of cement-based materials containing calcium sulfoaluminate expansive agent under drying conditions and reveal the mechanism of the decline in the compensatory shrinkage effect of calcium sulfoaluminate expansive agent under low relative humidity conditions, the non-destructive low-field nuclear magnetic resonance relaxation technique was adopted to monitor the development of drying shrinkage of white cement paste with and without calcium sulfoaluminate expansive agent at different levels of relative humidity for 10 months, as well as X-ray diffraction test, mass and length monitoring for specimens. From the perspective of both water content and its state, the evolution of drying shrinkage of white cement paste was quantitatively described, the relationship between drying shrinkage and relative water loss was established, and the mechanism of CSA increasing drying shrinkage was elucidated. Results indicate that, dry in environments with 75%, 43% and 11% RH, water loss and drying shrinkage of white cement paste continually increase until stabilization. The relationship between drying shrinkage and relative water loss of specimens in the three types of environments remained almost the same. With the extension of drying time, the drying shrinkage caused by unit water loss initially decreases and then increases. This change can be explained by the difference of water loss in pore at all levels in cement paste during the drying process, and the non-identical mechanism of drying shrinkage under different humidity conditions. When calcium sulfoaluminate expansive agent is mixed into cement-based materials, C-S-H gel nanopore structure will be coarsened to some extent, easy to lose more evaporable water when drying, and ettringite generated by the hydration of the expansion agent will also lose 2 to 5 water of crystallization, both of which together lead to the net slurry moisture loss and drying contraction are increased. In the application of calcium sulfoaluminate expansive agent in the low humidity environment, it needs to pay attention to these two factors leading to the contraction of the impact of increased fall.

Keywords: white cement; calcium sulfoaluminate expansive agent; drying shrinkage; water loss; low-field nuclear magnetic resonance

收稿日期: 2024-07-02; 录用日期: 2024-07-22; 网络首发日期: 2024-08-27

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/23.1235.T.20240826.0904.002>

基金项目: 国家自然科学基金(52078172); 中国高校基本科研业务费专项资金(HIT.OCEF.2021022)

作者简介: 梁华明(1998—), 男, 博士研究生; 周春圣(1983—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 周春圣, c_s_zhou@hit.edu.cn

水泥基材料在生产和使用过程中,受水泥自身性质和环境、荷载等外部作用的影响,往往会发生体积收缩^[1-2]。当体积收缩受到内外约束并超过其拉应力极限时,水泥基材料就会开裂^[3-4],进而导致力学性能与耐久性能降低。水泥基材料的收缩行为极其复杂,通常包括化学收缩、塑性收缩、自收缩、干燥收缩、温度收缩以及碳化收缩^[5-6]。从收缩程度来看,由水泥水化反应或环境干燥作用导致水泥基材料失水,进而产生的自收缩与干燥收缩通常更加显著^[7-8],是影响水泥基材料抗裂性的关键因素^[9]。

随着现代混凝土技术的发展,工业界已开发多种用于补偿收缩的膨胀剂^[10-13]。其中,硫铝酸钙类膨胀剂(calcium sulfoaluminate expansive agent, CSA)水化速率适宜、早期膨胀效能高,在工程建设领域应用广泛。但是,CSA 在水灰比较低时往往失效,且低相对湿度条件下甚至可能导致水泥基材料干燥收缩落差增大^[14-15],从而限制其应用范围与补偿收缩效果。马必聪等^[16]发现,低水灰比时,水泥水化反应争夺水分,导致 CSA 在水化早期无法有效发挥膨胀效能;而后期水泥基材料基体结构较为密实,其膨胀发展也会受限。此外,Yoo 等^[17]发现,10% CSA 可使高强混凝土自收缩降低 65%,但在其达最大膨胀后转而在相对低湿度下干燥,则会产生更显著的收缩,反而增加其开裂风险。García 等^[18-19]对该过程中孔隙溶液与孔隙结构进行监测,提出该收缩落差或与低晶钙矾石转化有关。然而,因测试技术受限,该解释仍无法有效论证收缩落差增大的具体原因,更无法量化钙矾石转化量与干燥收缩之间的重要关联。因此,有必要研究低相对湿度条件下掺 CSA 水

泥基材料的干燥过程,长期监测其收缩行为,深入分析并定量描述 CSA 补偿收缩效果下降的机理。

水泥基材料主要可分为水泥净浆、砂浆与混凝土。水泥净浆既可用于制作涂料与防水材料,也可看作混凝土或砂浆的基体,水泥净浆的干燥收缩与混凝土或砂浆的干燥收缩密切相关。研究表明,在较高水化程度下,水化反应缓慢,此时水泥净浆的干燥收缩主要由 C-S-H 凝胶“干缩湿胀”引起,各级孔隙失水对干燥收缩起控制作用^[20]。

总的来说,高水化程度的水泥基材料干燥收缩与其失水量和失水过程密切相关^[21]。为深度剖析水泥基材料干燥收缩发展趋势,构建干燥收缩与水分损失的关联,阐明 CSA 导致干燥收缩落差增大的机制,需对材料内部孔隙水进行连续监测与精确解析。考虑到低场磁共振技术可原状、无损、高效、准确地测试水泥基材料内部孔隙水质量与分布^[22],本文在不同相对湿度条件下,对掺与不掺 CSA 的白水泥净浆进行质量、长度与低场磁共振监测,结合 X 射线衍射技术,从含水量与水分状态角度,分析水泥净浆在不同相对湿度下的干燥收缩行为。

1 试 验

1.1 材料与试件

本试验选用白色硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥与硫铝酸钙类膨胀剂(SY-G 高性能膨胀抗裂剂,武汉三源特种建材有限责任公司生产)制备水泥净浆试件,3 种材料储存时间均小于 1 个月,活性较高,化学组成见表 1。水泥主要的矿物组成见表 2。

表 1 水泥与膨胀剂的化学组成

Tab. 1 Chemical composition of cements and expansive agent

原材料	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	%
白色硅酸盐水泥	64.60	21.71	4.60	2.80	2.43	0.50	0.48	
普通硅酸盐水泥	62.49	20.16	4.68	2.30	4.04	3.51	1.62	
硫铝酸钙类膨胀剂	50.60	1.50	15.61	27.50	2.08	1.37	1.19	

表 2 水泥的主要矿物组成

Tab. 2 Mineral composition of cements

原材料	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	石膏	石英	方解石	%
白色硅酸盐水泥	62.36	15.36	8.66	0.75	3.72	0.36	5.25	
普通硅酸盐水泥	59.75	13.33	7.05	4.43	4.16	3.22	5.20	

制备足够数量的掺与不掺硫铝酸钙类膨胀剂的白水泥净浆试件与普通硅酸盐水泥净浆试件,前者编号为 WP-BLK(不掺 CSA)与 WP-CSA(掺 CSA),后者编号为 PP-BLK(不掺 CSA)与 PP-CSA(掺

CSA)。膨胀剂内掺,其质量为水泥质量的 5%,水胶比恒为 0.4。将原材料称重并搅拌均匀,浇筑在 20 mm × 20 mm × 280 mm(尺寸 A)与 20 mm × 20 mm × 50 mm(尺寸 B)的模具中。在尺寸 A 试件

两端,各嵌入 1 个伸出长度为 10 mm 的铜钉,以便开展长度测试。尺寸 B 的试件则主要用于低场磁共振测试。所有试件经振捣、覆膜养护 24 h 后脱模,用环氧树脂密封其端面,待凝固后放入 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 的饱和石灰水中养护 3 个月,然后取出试件并开展干燥试验。

1.2 测试方案

水养结束后,每类材料、每种尺寸各取 3 个试件,在温度为 $25 \pm 2^\circ\text{C}$,相对湿度为 75%、43%、11% 的环境进行干燥,各相对湿度分别由装有饱和 NaCl 溶液、 K_2CO_3 溶液与 LiCl 溶液的干燥器控制。定期进行质量、长度和低场磁共振弛豫测试;每类材料另取 1 个试件,磨粉后进行 X 射线衍射分析。

1.2.1 长度测试

试件长度通过精度为 0.001 mm 的比长仪测得,由式(1)计算试件的干燥收缩 ε 。

$$\varepsilon = \frac{l_t - l_0}{l} \times 10^6 \quad (1)$$

式中: l 为试件的有效长度,单位为 mm,取 250 mm; l_0 为 0 时刻的试件长度,单位为 mm; l_t 为此后 t 时刻的试件长度,单位为 mm。0 时刻为干燥第 0 d。

1.2.2 质量测试

试件质量通过精度为 0.001 g 的电子天平测得,由式(2)计算试件的相对质量变化 α_m 。

$$\alpha_m = \frac{m_t - m_0}{V_0} \times 10^3 \quad (2)$$

式中: m_0 为 0 时刻的试件质量,单位为 g; m_t 为此后 t 时刻的试件质量,单位为 g; V_0 为 0 时刻的试件体积,单位为 cm^3 。此处 0 时刻与长度测试一致。

1.2.3 X 射线衍射分析

试件物相分析采用 X'Pert3 Powder X 射线衍射仪进行测试,辐射源为 $\text{CuK}\alpha$,扫描范围为 $5^\circ \sim 60^\circ$ 。利用 HighScore Plus 软件对衍射图谱进行全谱拟合分析,内标物选用氟化钙,质量分数为 10%。

1.2.4 低场磁共振弛豫测试

试件内部可蒸发水质量采用低场磁共振弛豫技术进行测试,为避免试件与环境发生水分交换,测试前用保鲜膜严密包裹试件。

本试验选用磁场强度为 0.047 T、主频为 2 MHz 的低场磁共振仪器,并利用 CPMG 脉冲序列,采集试件内部孔隙水的横向弛豫信号。回波间隔 τ_e 设置为最小值 60 μs ,回波个数 N 取 10 000 ~ 40 000,扫描次数取 256 ~ 1 024,相邻两次扫描间隔 2 ~ 15 s。除回波间隔外,其他参数根据试件含水状态灵活调整,保证弛豫数据信噪比高于 150,测试结果绝对误差小于 0.05 g。按以上参数设置进行 CPMG 测试,

即可得到脉冲回波序列 $M(\tau)$ ($\tau = n\tau_e, n = 1, 2, 3, \dots, N$)。利用多指数反演算法对 $M(\tau)$ 进行拟合,可计算出 $\tau = 0$ 时的总信号量 M_0 [22]。此外,按同样的 CPMG 测试方法,对含水量为 m_{wb} 的硫酸铜溶液进行测试,拟合可得其总信号量 M_{wb} 。因横向弛豫总信号量与水分质量严格成正比 [23],由式(3)可计算试件孔隙水质量 m_w 。按照上述 CPMG 测试和分析方法,所得孔隙水质量 m_w 恰为可蒸发水质量 [24]。

$$m_w = m_{wb} \frac{M_0}{M_{wb}} \quad (3)$$

试件在 t 时刻的可蒸发水质量变化 α_w 可由式(4)计算。

$$\alpha_w = \frac{m_{wt} - m_{w0}}{V_0} \times 10^3 \quad (4)$$

式中: m_{w0} 为 0 时刻的试件可蒸发水质量,单位为 g; m_{wt} 为此后 t 时刻的试件可蒸发水质量,单位为 g; V_0 为 0 时刻的试件体积,单位为 cm^3 。此处 0 时刻与长度测试一致。

2 干燥过程分析

2.1 白水泥净浆相对质量变化

在相对湿度为 75%、43% 和 11% 的环境中干燥,WP-BLK 和 WP-CSA 两类白水泥净浆试件的相对质量逐渐降低直至稳定。由于所有试件端部密封,仅侧面与环境发生水分交换,两种尺寸试件的相对质量变化基本不受其长度影响,如图 1 所示。对尺寸 A 的试件,截止干燥第 300 d,在 75% 相对湿度下干燥,WP-BLK 和 WP-CSA 两类试件的相对质量降幅分别为 85.04 mg/cm^3 和 88.26 mg/cm^3 ,后者比前者高 3.8%;在 43% 相对湿度下干燥,WP-BLK 和 WP-CSA 两类试件的相对质量降幅分别为 200.88 mg/cm^3 和 217.76 mg/cm^3 ,后者比前者高 8.4%;在 11% 相对湿度下干燥,WP-BLK 和 WP-CSA 两类试件的相对质量降幅分别为 284.21 mg/cm^3 和 301.16 mg/cm^3 ,后者比前者高 6.0%。由此可见,在以上 3 个相对湿度下干燥,CSA 的掺入会导致白水泥净浆损失更多水分,从而使 WP-CSA 的相对质量降幅高于 WP-BLK。

2.2 白水泥净浆可蒸发水质量变化

在相对湿度为 75%、43% 和 11% 的环境中干燥,WP-BLK 和 WP-CSA 两类白水泥净浆试件的可蒸发水质量同样不断降低直至稳定。截止干燥第 300 d,在 75% 相对湿度下干燥,WP-BLK 和 WP-CSA 两类试件的可蒸发水质量降幅基本相同,分别为 83.00 mg/cm^3 和 82.74 mg/cm^3 ,此时,CSA 的掺入基本不影响水泥净浆的可蒸发水损失;在 43% 相对

湿度下干燥, WP-BLK 和 WP-CSA 两类试件的可蒸发水质量降幅分别为 200.26 mg/cm^3 和 209.63 mg/cm^3 , 后者比前者高出 9.37 mg/cm^3 ; 在 11% 相对湿度下干燥, WP-BLK 和 WP-CSA 两类试件的可蒸发水质量降幅分别为 280.88 mg/cm^3 和 286.74 mg/cm^3 , 后者比前者高出 5.86 mg/cm^3 。可见, 在 43% 和 11% 的相对湿度下干燥, CSA 的掺入会导致水泥净浆可蒸发水损失增大, 且 43% 相对湿度下干燥的可蒸发水质量降幅差异超过 11% 相对湿度。

根据 Kelvin 方程, 在 75% 和 43% 相对湿度下干燥并达平衡时, 水泥浆内部弯液面的曲率半径分别约为 3.74 nm 和 1.27 nm , 此外孔壁还将吸附几层水分子厚度的液膜(单层水分子厚度为 0.3 nm)。结合描述水泥净浆和 C-S-H 凝胶孔隙结构经典模型可知^[25], 此时弯液面已经进入到 C-S-H 凝胶内部。在更低的 11% 相对湿度条件下, 弯液面不复存在, 只有部分孔壁表面吸附单层水分子, 此时表面能将对宏观收缩发挥重要作用。依据水泥净浆可蒸发水质量降幅的差异可推断, CSA 的掺入会导致 C-S-H 凝胶的纳米级孔隙结构发生一定程度的粗化, 而对

凝胶尺度以上的较大孔隙影响较小。同时, 结合相对质量降幅可知, 在相对湿度为 75%、43% 和 11% 的环境中干燥, WP-CSA 的相对质量降幅明显小于其可蒸发水质量降幅, 差值详见表 3。这表明, 在干燥过程中, WP-CSA 内部会损失少量结晶水。

2.3 白水泥净浆干燥收缩

在相对湿度为 75%、43% 和 11% 的环境中干燥, WP-BLK 和 WP-CSA 两类白水泥净浆试件的干燥收缩持续增大直至稳定。截止干燥第 300 d, 在 75% 相对湿度下干燥, WP-BLK 和 WP-CSA 两类试件的干燥收缩分别为 $1\ 813 \times 10^{-6}$ 和 $1\ 849 \times 10^{-6}$, 后者比前者高出 36×10^{-6} ; 而在 43% 相对湿度下干燥, WP-BLK 和 WP-CSA 两类试件的干燥收缩分别为 $2\ 810 \times 10^{-6}$ 和 $3\ 018 \times 10^{-6}$, 后者比前者高出 208×10^{-6} ; 在 11% 相对湿度下干燥, WP-BLK 和 WP-CSA 两类试件的干燥收缩分别为 $3\ 786 \times 10^{-6}$ 和 $4\ 019 \times 10^{-6}$, 后者比前者高出 233×10^{-6} 。总的来说, WP-CSA 在以上 3 个相对湿度下的干燥收缩落差均高于 WP-BLK, 说明 CSA 掺入会导致白水泥净浆干燥收缩落差略微增大。

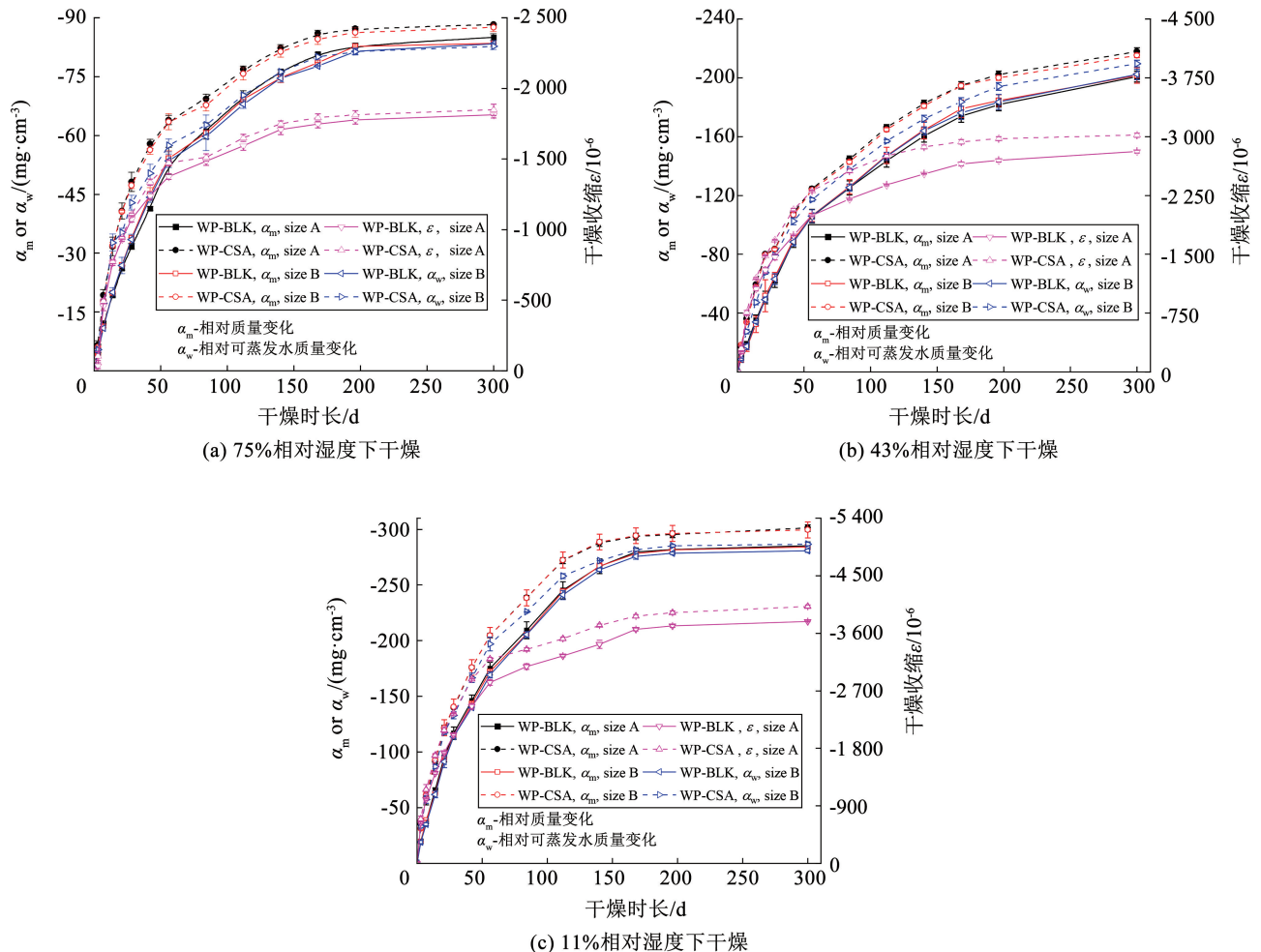


图 1 不同相对湿度下白水泥净浆干燥收缩、相对质量与可蒸发水质量变化

Fig. 1 Dry shrinkage, relative changes of mass and evaporable water content of white cement pastes under different relative humidity

表 3 不同相对湿度下白水泥净浆干燥 300 d 的相对质量降幅 α_m 、可蒸发水质量降幅 α_w 和干燥收缩 ϵ

Tab. 3 Dry shrinkage, relative changes of mass and evaporable water of white cement pastes under different relative humidity for 300 d

相对湿度/%	WP-BLK					WP-CSA				
	$\alpha_{m,A}/$	$\alpha_{m,B}/$	$\alpha_{w,B}/$	$\Delta\alpha/$	$\epsilon/$	$\alpha_{m,A}/$	$\alpha_{m,B}/$	$\alpha_{w,B}/$	$\Delta\alpha/$	$\epsilon/$
	($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$)	($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$)	($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$)	($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$)	10^{-6}	($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$)	($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$)	($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$)	($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$)	10^{-6}
75	85.04	83.46	83.00	0.46	1 813	88.26	87.54	82.74	4.80	1 849
43	200.88	201.52	200.26	1.26	2 810	217.76	215.13	209.63	5.50	3 018
11	285.21	284.20	280.88	3.32	3 786	301.16	299.51	286.74	12.77	4 019

注: $\alpha_{m,A}$ 和 $\alpha_{m,B}$ 为尺寸 A、B 试件的相对质量变化; $\alpha_{w,B}$ 为尺寸 B 试件的相对可蒸发水质量变化, $\Delta\alpha = \alpha_{m,B} - \alpha_{w,B}$ 。

2.4 水泥品种对干燥收缩与水分损失的影响

因低场磁共振弛豫技术对 Fe_2O_3 含量有较高要求, 试验主要以白色硅酸盐水泥为胶凝材料进行测

试。为增加试验结果的普适性与严谨性, 将白水泥净浆试件与普通硅酸盐水泥净浆试件的干燥收缩与相对质量变化进行对比, 分析二者差异, 见图 2。

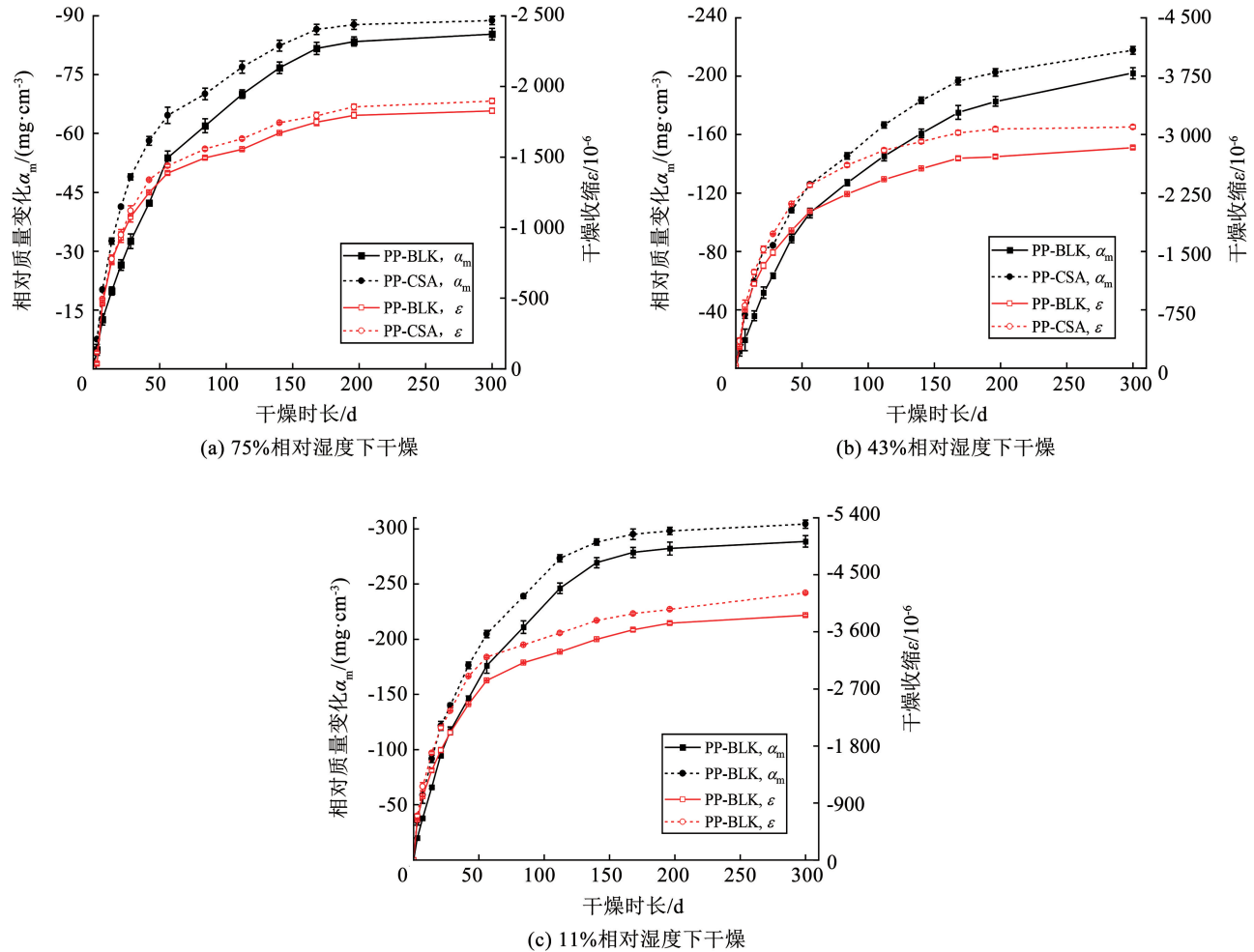


图 2 不同相对湿度下普通硅酸盐水泥净浆干燥收缩和相对质量变化

Fig. 2 The dry shrinkage and relative changes of mass of ordinary portland cement pastes under different relative humidity

具体而言, 截至干燥第 300 d, 在 75% 相对湿度下干燥, PP-BLK 和 PP-CSA 两类普通硅酸盐净浆试件的相对质量降幅分别为 85.29 mg/cm^3 和 88.82 mg/cm^3 , 后者比前者高 4.1%; 在 43% 相对湿度下干燥, PP-BLK 和 PP-CSA 两类试件的相对质量降幅分别为

202.02 mg/cm^3 和 217.79 mg/cm^3 , 后者比前者高 7.8%; 在 11% 相对湿度下干燥, PP-BLK 和 PP-CSA 两类试件的相对质量降幅分别为 288.66 mg/cm^3 和 304.21 mg/cm^3 , 后者比前者高 5.4%。可见, 在以上 3 个相对湿度下干燥, 普通硅酸盐水泥净浆试件

的相对质量变化趋势与白水泥净浆试件接近, 掺 CSA 同样会导致普通硅酸盐水泥净浆损失更多水分。

从图 2 还可知, 截至干燥第 300 d, 在 75% 相对湿度下干燥, PP-BLK 与 PP-CSA 两类普通硅酸盐净浆试件的干燥收缩分别为 $1\ 827 \times 10^{-6}$ 与 $1\ 898 \times 10^{-6}$, 后者比前者高出 71×10^{-6} ; 而在 43% 相对湿度下干燥, PP-BLK 和 PP-CSA 两类试件的干燥收缩分别为 $2\ 832 \times 10^{-6}$ 和 $3\ 057 \times 10^{-6}$, 后者比前者高出 225×10^{-6} ; 在 11% 相对湿度下干燥, PP-BLK 和 PP-CSA 两类试件的干燥收缩分别为 $3\ 859 \times 10^{-6}$ 和 $4\ 215 \times 10^{-6}$, 后者比前者高出 356×10^{-6} 。由此可见, 无论是普通硅酸盐水泥净浆试件还是白色硅酸盐水泥净浆试件, 干燥收缩与相对质量变化趋势基本一致, CSA 会导致净浆干燥收缩与相对质量变化均增大。

总的来说, 对白色硅酸盐水泥与普通硅酸盐水泥而言, 其主要差异在于铁铝酸四钙含量。水泥净浆水化 3 个月以后, 水化程度较高, 水化反应极其缓慢, 此时再开展干燥试验, 水化反应对干燥收缩几乎不存在贡献, 仅水分损失对干燥收缩起控制作用, 而同一配合比下的白色硅酸盐水泥净浆与普通硅酸盐水泥净浆的孔隙率与孔隙结构基本没有差异, 因此, 其干燥收缩与孔隙失水规律也几乎相同。

3 水分损失与干燥收缩的相关性

经 2 个月水养后, 水泥净浆的水化程度较高, 再在 80% 以下相对湿度进行干燥, 水化速率极低^[26-27]。此时, 其相对质量变化和干燥收缩均取决于试件的水分损失, 前者在数值上等于可蒸发水与结晶水损失之和(即相对失水量), 不同相对湿度下试件干燥收缩与相对失水量的关系, 见图 3。

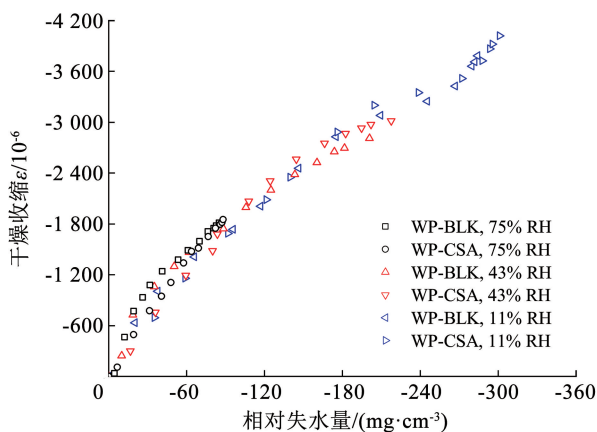


图 3 不同相对湿度下白水泥净浆的干燥收缩与相对失水量
Fig. 3 Dry shrinkage and relative changes of water loss of white cement pastes under different relative humidity

在相对湿度为 75%、43% 和 11% 的环境中干

燥, 尽管相对失水量存在差异, 但所有试件干燥收缩和相对失水量的关系基本捏拢至同一条曲线, 瞬时收缩量仅与相对失水量有关, 与环境湿度关系不大^[28]。由此可见, 水泥净浆的收缩发展历程取决于内部水分流动过程, 而最终的稳定收缩量仅与平衡时的相对失水量有关, 与其干燥失水的动力学过程无关^[29-30]。

无论是否掺 CSA, 在 75% 和 43% 相对湿度下干燥, 单位失水量导致的干燥收缩均逐渐降低; 在 11% 相对湿度下干燥, WP-BLK 与 WP-CSA 两类白水泥净浆试件单位失水量导致的干燥收缩大致呈现先降低后升高的趋势。这是因为, 随干燥时间延长, 试件内部各级孔隙水质量发生变化, 且不同孔径与形态的孔隙水损失对其干燥收缩的贡献存在差异。同时, 在 75% 和 43% 相对湿度下干燥, 水泥净浆的干燥收缩主要受毛细压力与拆开压力控制; 而在 11% 相对湿度下, 干燥收缩主要由表面能控制^[31]。

4 钙矾石结晶水损失

在相对湿度为 75%、43% 和 11% 的环境中干燥, WP-BLK 和 WP-CSA 两类白水泥净浆试件相对质量变化与可蒸发水质量变化的关系不同, 见图 4。随着干燥进行, WP-BLK 的相对质量变化与可蒸发水质量变化差异较小, 但是 WP-CSA 的相对质量变化明显高于其可蒸发水质量变化。截止干燥第 300 d, 在 75%、43% 和 11% 相对湿度下干燥, WP-CSA 的相对质量降幅比可蒸发水质量降幅分别高出 4.80 mg/cm^3 、 5.50 mg/cm^3 和 12.77 mg/cm^3 , 由此表明, 随相对湿度降低, WP-CSA 内部越来越多的结晶水损失。

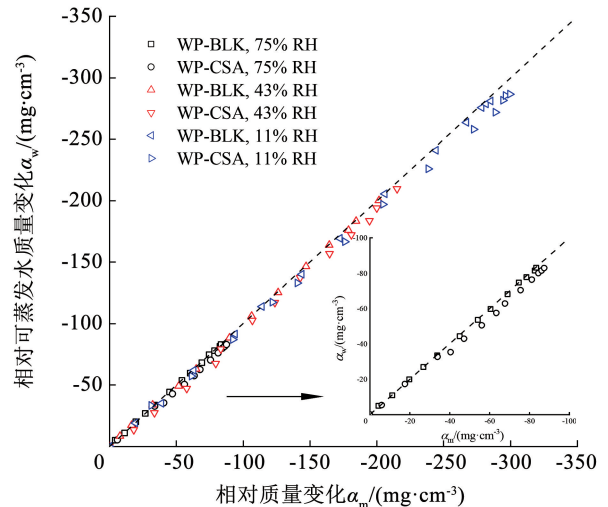


图 4 不同相对湿度下白水泥净浆的相对质量与可蒸发水质量变化
Fig. 4 Relative changes of mass and evaporable water content of white cement pastes under different relative humidity

燥, 尽管相对失水量存在差异, 但所有试件干燥收缩和相对失水量的关系基本捏拢至同一条曲线, 瞬时收缩量仅与相对失水量有关, 与环境湿度关系不大^[28]。由此可见, 水泥净浆的收缩发展历程取决于内部水分流动过程, 而最终的稳定收缩量仅与平衡时的相对失水量有关, 与其干燥失水的动力学过程无关^[29-30]。

综上所述,在不同相对湿度下干燥,WP-CSA 比 WP-BLK 的干燥收缩更大,水分损失更多,且存在结晶水损失现象。由于两类白水泥净浆试件的区别仅在于是否掺入 CSA,推测 CSA 的水化产物钙矾石(ettringite,简称 AFt)是造成以上差异的主要原因。

利用 X 射线衍射,对试件物相组成进行测试分析,衍射图谱见图 5。利用全谱拟合可获得 WP-BLK 和 WP-CSA 两类试件中部分晶体的质量分数,结果见表 4。WP-BLK 和 WP-CSA 两类试件中氢氧化钙与方解石的质量分数均在 21% 与 3% 左右,其中方解石主要来自白云石分解或水化产物碳化;而两类试件中钙矾石的质量分数分别为 2.16% 和 7.83%。

假设 WP-CSA 饱和试件中 AFt 晶胞含有 32 个结晶水,且前文所述结晶水损失全部来源于水泥净浆中的 AFt,可由式(5)~(7)计算单个 AFt 晶胞平均损失的结晶水个数 N_w :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(\alpha_m - \alpha_w) V_0}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5)$$

$$n_{\text{AFt}} = \frac{w_{\text{AFt}} m_0}{M_{\text{AFt}}} \quad (6)$$

$$N_w = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{AFt}}} \quad (7)$$

式中: $n_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为损失结晶水的摩尔数与其摩尔质量,单位各自为 mol 与 g/mol; n_{AFt} 和 M_{AFt} 分别为 AFt 的摩尔数与其摩尔质量,单位各自为 mol 与 g/mol; w_{AFt} 为 WP-CSA 中 AFt 的质量分数,无量纲。

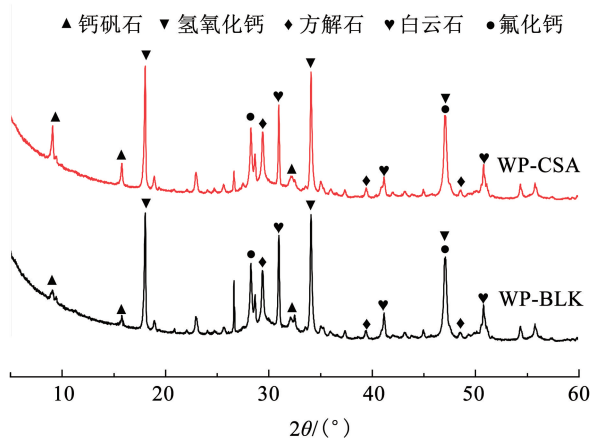


图 5 两类白水泥净浆的 X 射线衍射图谱

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of 2 kinds of white cement pastes

表 4 白水泥净浆中部分晶体的质量分数

试件编号	氢氧化钙	方解石	钙矾石
WP-BLK	21.37	3.26	2.16
WP-CSA	21.72	3.16	7.83

WP-CSA 结晶水损失的计算结果表明,在 75% 相对湿度下干燥, N_w 约为 1.97;在 43% 相对湿度下干燥, N_w 升至 2.26;在 11% 相对湿度下干燥, N_w 约为 5.24。纯 AFt 晶体稳定性的相关研究表明^[32-35],18℃时,AFt 样品经干燥后会脱水,且出现一定体积收缩。相对湿度为 100% 时,AFt 保有 32 个结晶水;相对湿度在 10%~85% 范围内时,AFt 结晶水的平均个数约为 30;当相对湿度降至 10% 以下时,AFt 会迅速损失约 6~20 个结晶水。水泥净浆内部,AFt 也会因湿度下降而发生脱水,但在 11% 相对湿度下脱去结晶水的个数与纯 AFt 晶体存在差异,这可能归因于 AFt 总含量的测量分析误差和水泥净浆体系差异。水泥孔缝中既有晶体状 AFt,也有凝胶状 AFt,后者结构中的 SO_3 易被 SiO_2 取代,导致组成可变。利用 X 射线衍射分析,只能探测并计算晶体状 AFt 含量,而凝胶状 AFt 的含量则难以估计。同时,AFt 在水泥净浆内部孔隙与凝胶区内生成,水分传输路径更为曲折^[36],净浆内 AFt 结晶水的损失比纯 AFt 更为缓慢与困难。

5 结 论

本文利用低场磁共振弛豫技术,原状监测不同相对湿度下白水泥净浆的可蒸发水质量,结合 X 射线衍射、质量与长度测试结果,揭示干燥收缩与相对失水量的演变规律和重要关联,阐明硫铝酸钙类膨胀剂导致干燥收缩落差增大的主要因素,主要结论有:

1) 在相对湿度为 75%、43% 和 11% 的环境中长期干燥,白水泥净浆干燥收缩和相对失水量均持续增大直至稳定,各相对湿度下白水泥净浆干燥收缩和相对失水量的关系基本捏拢至同一条曲线,瞬时收缩量仅与相对失水量有关,与环境湿度关系不大,最终稳定干燥的收缩仅与平衡时的相对失水量有关,与其干燥失水的动力学过程无关。随干燥时间延长,单位失水量导致的干燥收缩先降低、后升高。这是因为,干燥进程中白水泥净浆内部各级孔隙水损失对其干燥收缩的贡献存在差异。同时,在 75% 与 43% 相对湿度下,白水泥净浆的干燥收缩主要受毛细压力与拆开压力控制;而在 11% 相对湿度下,其干燥收缩主要由表面能控制。

2) 白水泥净浆掺入硫铝酸钙类膨胀剂后,C-S-H 凝胶的纳米孔结构发生一定粗化,干燥时容易失去更多可蒸发水,且膨胀剂水化生成的钙矾石还会损失 2~5 个结晶水,二者共同导致水泥净浆相对失水量与干燥收缩均增大。在低湿度环境中应用硫铝酸钙类膨胀剂时,需注意这两个因素对干燥收缩落差的影响。

参考文献

- [1] WIEGTING K, MARIKUNTE S, SHAH S P. Shrinkage cracking of high strength concrete [J]. *ACI Material Journal*, 1996, 93(5): 409. DOI: 10.14359/9844
- [2] TAZAWA E, MIYAZAWA S. Experimental study on mechanism of autogenous shrinkage of concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 1998, 28(8): 1633. DOI: 10.1016/0008-8846(95)00159-X
- [3] 徐善华. 混凝土结构退化模型与耐久性评估[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2003
XU Shanhua. The models of deterioration and durability evaluation of reinforced concrete structure[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2003
- [4] ZHANG Jun, HOU Dongwei, HAN Yudong. Micromechanical modeling on autogenous and drying shrinkages of concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 29: 230. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.09.022
- [5] HUA C, ACKER P, EHRACHER A. Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste: I. modelling at macroscopic scale [J]. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25(7): 1457. DOI: 10.1016/0008-8846(95)00140-8
- [6] ELO A A, CINCOTTO M A, REPETTE W L. Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag [J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(4): 565. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.11.002
- [7] 张巍, 杨全兵. 混凝土收缩研究综述[J]. 低温建筑技术, 2003(5): 4.
ZHANG Wei, YANG Quanbing. Review on shrinkage of concrete [J]. *Low Temperature Architecture Technology*, 2003(5): 4
- [8] PERSEN B. Self-desiccation and its importance in concrete technology [J]. *Materials and Structures*, 1997, 30(6): 293. DOI: 10.1007/BF02486354
- [9] 高小建, 巴恒静. 加掺合料高性能混凝土早龄期收缩特性[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(12): 1615
GAO Xiaojian, BA Hengjing. Characteristics of early age shrinkages development of HPC containing mineral admixtures [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2004, 36(12): 1615
- [10] 卢存, 李华, 徐文, 等. MgO 膨胀剂对长龄期混凝土性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(5): 524
LU Cun, LI Hua, XU Wen, et al. Effect of MgO expansive agent on properties of long-age concrete [J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(5): 524
- [11] MO Liwu, DENG Min, TANG Mingshu. Effects of calcination condition on expansion property of MgO-type expansive agent used in cement-based materials [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(3): 437. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.09.025
- [12] 冯竟竟, 苗苗, 阎培渝. 补偿收缩复合胶凝材料的水化与膨胀性能[J]. 建筑材料学报, 2012, 15(4): 439
FENG Jingjing, MIAO Miao, YAN Peiyu. Hydration and expansion properties of shrinkage-compensating composite cementitious materials [J]. *Journal of Building Materials*, 2012, 15(4): 439
- [13] 韩宇栋, 李威, 岳清瑞, 等. 内养护剂和膨胀剂组合对混凝土收缩的影响[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(6): 604
HAN Yudong, LI Wei, YUE Qingrui, et al. Effect of internal curing agent and expansion agent on concrete shrinkage [J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(6): 604
- [14] 苗苗. 胶凝材料组成和温度对补偿收缩混凝土变形性能的影响 [D]. 北京: 清华大学, 2013
MIAO Miao. Influence of binding material composition and temperature on the deformation of shrinkage-compensating concrete [D]. Beijing: Tsinghua University, 2013
- [15] 游宝坤. 我国混凝土膨胀剂的发展近况和展望 [J]. 混凝土, 2003(4): 3
YOU Baokun. Recent development and prospect of concrete expander in China [J]. *Concrete*, 2003(4): 3
- [16] 马必聪, 周富坚, 翁贻令. 超高性能混凝土收缩性能研究综述 [J]. 企业科技与发展, 2023(6): 72
MA Bicong, ZHOU Fujian, WENG Yiling. Review of shrinkage properties of ultra-high performance concrete [J]. *Enterprise Technology and Development*, 2023(6): 72
- [17] YOO S W, KWON S J, JUNG S H. Analysis technique for autogenous shrinkage in high performance concrete with mineral and chemical admixtures [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 34: 1. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.02.005
- [18] GARCÍA CALVO J L, CARBALLOSA P, PEDROSA F, et al. Microstructural phenomena involved in the expansive performance of cement pastes based on type K expansive agent [J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 158: 106856. DOI: 10.1016/j.cemconres.2022.106856
- [19] CARBALLOSA P, GARCÍA CALVO J L, REVUELTA D. Influence of expansive calcium sulfoaluminate agent dosage on properties and microstructure of expansive self-compacting concretes [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 107: 103464. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2019.103464
- [20] ZHOU Chunsheng, REN Fangzhou, WANG Zhendi, et al. Why permeability to water is anomalously lower than that to many other fluids for cement-based material [J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 100: 373. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.08.002
- [21] ZHOU Chunsheng, ZHANG Xiaoyu, WANG Zhendi, et al. Water sensitivity of cement-based materials [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 104(9): 4279. DOI: 10.1111/jace.17918
- [22] 杨振丽, 周春圣. 饱水水泥砂浆孔结构的低场磁共振测试分析 [J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(5): 1391
YANG Zhenli, ZHOU Chunsheng. Pore structure of water-saturated cement mortars by low-field nuclear magnetic resonance [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(5): 1391
- [23] HALPERIN W P, JEHNG J Y, SONG Y Q. Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distributions in a hydrating cement paste [J]. *Magnetic Resonance Imaging*, 1994, 12(2): 169. DOI: 10.1016/0730-725X(94)91509-1
- [24] ZHOU Chunsheng, REN Fangzhou, ZENG Qiang, et al. Pore-size resolved water vapor adsorption kinetics of white cement mortars as viewed from proton NMR relaxation [J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 105: 31. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.12.002
- [25] JENNINGS H M, KUMAR A, SANT G. Quantitative discrimination of the nano-pore-structure of cement paste during drying: new insights from water sorption isotherms [J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 76: 27. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.006
- [26] 刘加平, 田倩. 现代混凝土早期变形与收缩裂缝控制 [M]. 北京: 科学出版社, 2020: 183

- LIU Jiaping, TIAN Qian. Early-age deformation and shrinkage crack control of modern concrete[M]. Beijing: Science Press, 2020: 183
- [27] PARROTT L J. Moisture profile in drying concrete[J]. *Advances in Cement Research*, 1988, 1(3): 164. DOI: 10.1680/1988.1.3.164
- [28] HANSEN W. Drying shrinkage mechanisms in portland cement paste[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, 70(5): 323. DOI: 10.1111/J.1151-2916.1987.TB05002.X
- [29] BHATTACHARJA S, MOUKWA M, D'ORAZIO F, et al. Microstructure determination of cement pastes by NMR and conventional techniques[J]. *Advanced Cement Based Materials*, 1993, 1(2): 67. DOI: 10.1016/1065-7355(93)90011-C
- [30] SCHERER G W. Drying, shrinkage, and cracking of cementitious materials[J]. *Journal of Transport in Porous Media*, 2015, 110(2): 311. DOI: 10.1007/s11242-015-0518-5
- [31] SCHERER G W. Recent progress in drying of gels[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, 147: 363. DOI: 10.1016/S0022-3093(05)80645-3
- [32] 阎培渝, 杨文言. 模拟大体积混凝土条件下生成的钙矾石的形态[J]. *建筑材料学报*, 2001, 4(1): 39
- YAN Peiyu, YANG Wenyan. Microstructure of ettringite formed under the simulated condition of the core of massive concrete[J]. *Journal of Building Materials*, 2001, 4(1): 39
- [33] 赵顺增, 游宝坤. 补偿收缩混凝土裂渗控制技术及其应用[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010: 76
- ZHAO Shunzeng, YOU Baokun. Control technology of crack seepage of concrete with compensation shrinkage and its application[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2010: 76
- [34] 薛君珩, 吴中伟. 膨胀和自应力水泥及其应用[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985: 427
- XUE Jungan, WU Zhongwei. Expansive and self-stressing cement and its application[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1985: 427
- [35] 梁华明, 张笑与, 郭鑫志, 等. 掺膨胀剂水泥净浆膨胀变形的低场磁共振原状解析[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(8): 1
- LIANG Huaming, ZHANG Xiaoyu, GUO Xinzhi, et al. Investigation on expansive deformation of cement pastes with shrinkage-compensating agents through non-destructive low-field nuclear magnetic resonance[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2024, 52(8): 1. DOI:10.14062/j.issn.0454-5648.20230967
- [36] 郑文忠, 李瑞森, 徐笠博, 等. 静态破碎技术研究综述与建议[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2021, 53(5): 190
- ZHENG Wenzhong, LI Ruisen, XU Libo, et al. Review and analysis on research and application of static crushing technology[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2021, 53(5): 190. DOI: 10.11918/201907034

(编辑 赵丽莹)