

预湿程度对页岩陶粒混凝土显微结构及强度的影响

Effect of Pre-wetting Degree on Microstructure and Strength of Shale Ceramsite Concrete

郑秀华, 张宝生

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

ZHENG Xiu-hua, ZHANG Bao-sheng (School of Materials Science & Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 研究了页岩陶粒经不同程度预湿处理后混凝土强度变化规律, 并利用扫描电镜对页岩陶粒混凝土集料与水泥石界面区及水泥石基体的显微结构进行了研究。研究结果表明: 随着页岩陶粒预湿程度的增加, 混凝土早期强度降低幅度较后期强度大, 而强度增长率明显增大。探讨了不同龄期混凝土显微结构的孔隙特征, 从微观结构揭示混凝土强度变化规律。

关键词: 页岩陶粒; 预湿处理; 显微结构; 强度; 界面区

中图分类号: TU 528.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)10-0003-04

Abstract: The change of strength of shale ceramsite concrete was researched when shale ceramsite was pre-wetted by means of the distinct degree. Cement paste and interfacial zone between aggregate and mortar for concrete were investigated through the method of SEM. The results show that, with pre-wetting degree increasing, early strength descent scope is greater than later strength, the strength growth rate obviously broadens. The pores characteristic of concrete in different ages and the change of strength of shale ceramsite concrete were studied.

Key words: shale ceramsite; pre-wetting handle; microstructure; strength; interfacial zone

轻集料混凝土是轻质多孔性集料颗粒被水泥石胶结而成的堆聚结构。轻集料与普通集料不同之处是轻集料内部含有大量孔隙, 在轻集料中存在微孔微管系统。多孔集料的微孔微管在轻集料混合料中具有吸水作用, 而在轻集料混凝土的硬化过程中又能排出一部分所吸收的水分, 供给水泥石的持续硬化之用。轻集料这种能吸水和供水的“微泵”作用造成了集料表面的局部低水灰比, 即增加了集料表面附近水泥石的密实性, 同时减少或避免了粗集料下面由于内分层现象形成的水囊, 提高了粗集料与砂浆的界面粘结力; 轻集料表面粗糙且具有微孔, 它和水泥石结合的有效面积比普通集料和水泥石的界面粘结面积大得多, 它们之间的机械啮合作用较强。除此之外, 轻集料属于烧粘土质材料, 经过高温煅烧, 表面具有一定的活性, 能与水泥石中的氢氧化钙, 发生化学反应, 所以, 轻集料和水泥石的界面粘结力要比普通集料和水泥石的粘结力强得多。轻集料和水泥石的界面结构与普通混凝土的不同, 这已得到证实^[1,2]。

轻集料和水泥石的界面区结构对轻集料混凝土的物理力学性能有重要影响, 因此研究轻集料和水泥石的界面区结构对高强轻集料混凝土的研究具有重要意义。轻集料和水泥石的界面区结构与集料种类、表面织构、吸水性及水泥浆的组成及稠度有关。针对页岩陶粒吸水和供水作用对二者界面区显微结构有显著影响, 本研究在固定混凝土配合比及陶粒品种后, 研究页岩陶粒在不同预湿条件下与水泥石的界面区显微结构变化特征, 并探讨陶粒混凝土在不同龄期随陶粒预湿程度不同的强度变化规律。

1 原材料

1.1 复合材料制备

水泥为 P·O 42.5 水泥; 粉煤灰为Ⅱ级灰; 粗集料为哈尔滨市金鹰建筑节能制品有限责任公司的球型页岩陶粒, 性能见表 1; 细集料为普通河砂, 细度模数 2.6; 外加剂为 UNE-5 高效减水剂和 SF-2 引气剂。

表 1 页岩陶粒的性能
Table 1 Properties of shale ceramsite

Maximum grain diameter/ mm	Packing density / (kg • m ⁻³)	Mass fraction of water absorption / %			Crushing strength/ MPa
		5min		2h in boiling water	
		3	6		
16	640	3	6	28	5

2 实验研究方案

2.1 实验用基准配合比及成型

实验用基准配合比: 水泥 384kg, 粉煤灰 96kg, 砂 750kg, 陶粒 461kg, 净水灰比 0.33, 0.03% 引气剂, 减水剂用量以保证混凝土的塌落度基本相同为宜。
对于陶粒按不同预湿要求进行预处理备用, 预湿程度分为干陶粒, 5min 吸水, 1h 吸水, 及在沸水中沸煮

2h, 编号分别用 A₀, A₅, A₆₀, A_f 表示。先将砂、水泥、粉煤灰干拌 30s, 然后加入外加剂及水拌合 1min, 最后将处理后的陶粒倒入砂浆中再拌合 2min 后成型。
2.2 实验方法
实验制成 100mm × 100mm × 100mm 试件, 经标准养护, 测各龄期混凝土抗压强度。用 SEM 观察集料与水泥石界面区及水泥石基体的显微结构。

3 实验结果与分析

3.1 实验结果

分别测定 7, 14, 28, 56 天及 140 天抗压强度。并以 7 天抗压强度为基准, 考察其它龄期混凝土抗压强度的增长幅度, 用强度增长率表示, 实验结果见表 2。
页岩陶粒不同预湿程度各组混凝土的集料与水泥石界面区显微结构见图 1- 6。

表 2 抗压强度实验结果
Table 2 The results of compressive strength

Num ber	Compressive strength/ (M Pa/ %)					Growth rate of the compressive strength/ %				
	7d	14d	28d	56d	140d	7d	14d	28d	56d	140d
A ₀	37. 5/93. 3	39. 0/97. 0	40. 2/100	41. 4/103	45. 0/112	0	4	7. 2	10. 4	20. 0
A ₅	36. 5/87. 7	38. 6/92. 8	41. 6/100	42. 1/101	45. 3/109	0	5. 7	11. 2	15. 3	21. 4
A ₆₀	34. 5/86. 0	38. 6/96. 3	40. 1/100	41. 0/102	44. 0/110	0	11. 9	16. 2	18. 9	27. 5
A _f	30. 0/77. 1	37. 8/97. 2	38. 9/100	40. 5/104	45. 1/116	0	26. 0	30. 8	35. 0	50. 3

Note: the value under slanting is the compressive strength ratio of different age to 28 days

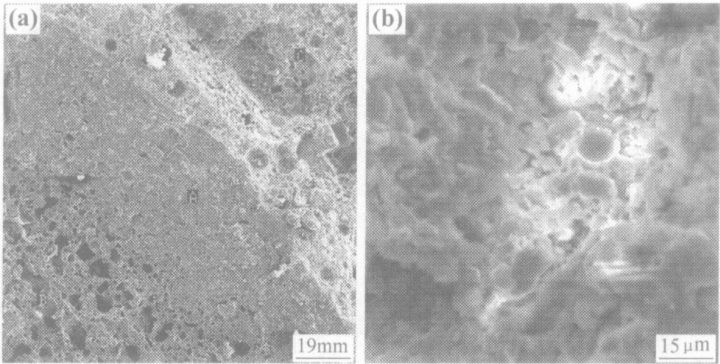


图 1 7 天时试件 A₀ 界面结构 (a) 界面的显微结构; (b) 界面水泥石的显微结构
fig. 1 Interfacial microstructure of specimen A₀ for 7 days (a) interfacial microstructure of specimen A₀ for 7 days; (b) microstructure of cement paste at interfacial zone of specimen A₀ for 7 days

3.2 页岩陶粒混凝土早期强度及显微结构

由表 2 知, 陶粒含水率由 0 增至 28.2% 时(由 A₀ 至 A_f), 混凝土早期强度逐渐降低。经沸煮 2h 预湿的陶粒混凝土(A_f)与未预湿的陶粒混凝土(A₀)比, 7 天强度下降约 20%, 下降幅度较大。A₀ - A₆₀ 混凝土 7

天强度达 28 天强度的 86.0% ~ 93.3%, 具有较高的早期强度, 而且早期强度明显高于普通混凝土, 这与文献[3]的实验结果基本一致。A_f 混凝土, 7 天强度达 28 天强度的 77.1%, 较 A₀ 的降低了 16.2%, 但也与普通混凝土的相当。显示出随着陶粒预湿程度

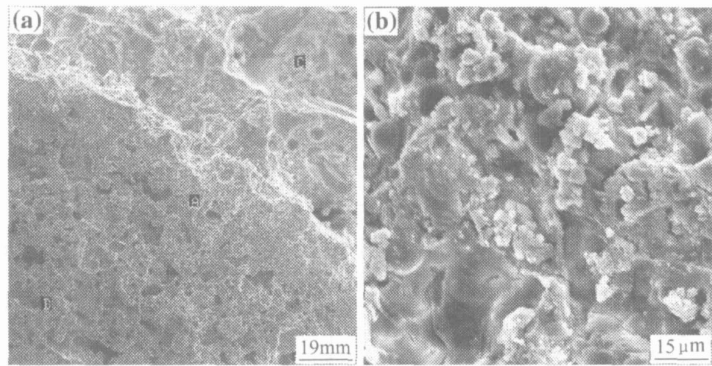


图 2 7 天时试件 A_f 界面结构 (a) 界面的显微结构; (b) 界面水泥石的显微结构
Fig 2 Interfacial microstructure of specimen A_f for 7 days (a) interfacial microstructure of specimen A_f for 7 days;
(b) microstructure of cement paste at interfacial zone of specimen A_f for 7 days

的增加, 早期强度下降幅度较大, 但陶粒混凝土的早期强度仍然较高。主要是由于随着陶粒预湿程度的增加, 陶粒从水泥砂浆中的吸水能力随之减弱, 陶粒界面

处水泥砂浆的水灰比 (w/c) 降低幅度减小, 界面粘结强度随之降低, 导致陶粒混凝土早期强度下降较大。从早期 7 天显微结构图 1, 2 看, 无论陶粒预湿程

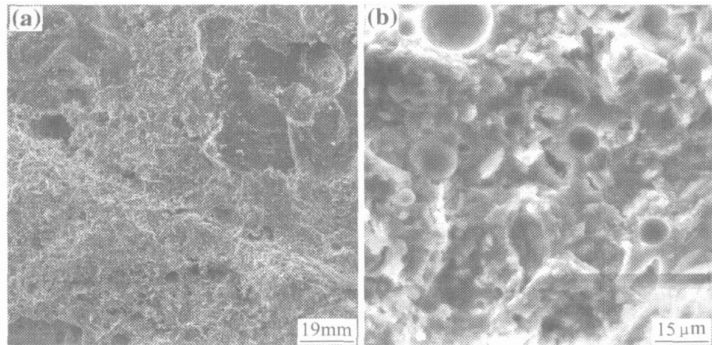


图 3 28 天时试件 A_0 界面结构 (a) 界面的显微结构; (b) 界面水泥浆的显微结构
Fig 3 Interfacial microstructure of specimen A_0 for 28 days (a) interfacial microstructure of specimen A_0 for 28 days;
(b) microstructure of cement paste at interfacial zone of specimen A_0 for 28 days

度如何, 集料与水泥石界面区基本无裂纹, 陶粒表面粗糙多孔为水泥浆渗透到集料内部提供了条件, 集料与水泥石机械咬合很好, 没有普通混凝土中的“墙壁效应”, 陶粒混凝土的早期强度较高的主要原因就是集料与水泥石界面结合紧密。随着陶粒预湿程度的增加, 陶粒从水泥砂浆中的吸水能力随之减弱, 陶粒界面处的水灰比降低幅度减小, 即从 A_0 到 A_f , 其集料与水泥石界面的浆体水灰比逐渐增大, 从界面区水泥浆的显微结构显示, 界面区存在一些较为明显的毛细孔, 毛细孔数量呈明显增大的趋势, 而且尺寸也有所增大, 密实程度逐渐降低。正是由于集料与水泥石界面区密实程度的逐渐降低, 从而导致强度随着陶粒预湿程度的增加而降低。

3.3 后期强度及显微结构

由实验结果可知, 经 5min 预湿的陶粒混凝土

A_5 , 28 天的强度已经过超了混凝土 A_0 的强度; 混凝土 A_{60} 和 A_f , 140 天的强度接近或超过了混凝土 A_0 的强度, 140 天强度增长率分别达 27.5% 和 50.3%, 几乎是 A_0 强度增长率的 1.3 倍和 2.5 倍。可见, 随着陶粒预湿程度的增加, 后期强度下降逐渐缓慢, 并有超过混凝土 A_0 的趋势; 陶粒混凝土随龄期的强度增长率逐渐加大。这主要是由于随着时间的延长, 水泥水化消耗水分, 水泥浆中相对湿度逐渐降低, 早期时相对湿度变化较快, 后期相对湿度变化较慢^[4]。当水泥浆中的相对湿度小于陶粒中相对湿度时, 陶粒中的水就会逐渐释放出来, 起到混凝土内部“自养护”的作用, 使陶粒界面处的水泥水化更充分。其供水能力又随着页岩陶粒预湿程度的增加而增加。即陶粒的“自养护”能力随着页岩陶粒预湿程度的增加而增强。混凝土内部这种“自养护”比依靠外界条件养护更有利^[5],

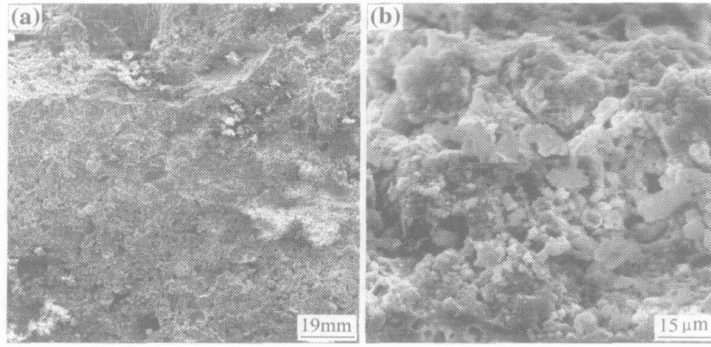


图 4 28 天时试件 A_f 的界面结构 (a) 界面区的显微结构; (b) 界面区水泥浆的显微结构

Fig 4 Interfacial microstructure of specimen A_f for 28 days

(a) microstructure of specimen A_f for 28 days; (b) microstructure of cement paste at interfacial zone of specimen A_f for 28 days

所以其后期强度及强度增长率也随之增大。在早期, 混凝土 A_f 中的陶粒吸水能力很弱, 几乎不吸水, 其集料与水泥石界面处的水灰比几乎与水泥浆基体相同, 早期强度最低。但其返水作用能力最强, 提供水泥后期水化更充分, 弥补了由于早期水灰比过大而造成的强度损失。这也进一步说明陶粒返水作用对混凝土“自养护”有很重要的影响, 这种“自养护”增强效应可保证陶粒混凝土的长期强度稳步增长。

从后期 28 天显微结构图 3, 4 看, 集料与水泥石界面区无裂纹, 水化物颗粒细小, 结合紧密, 水泥浆已渗透到集料内部, 水泥水化物与陶粒表层已融为一体, 二者机械咬合很好。从显微结构图 5, 6 看, 140 天混凝土集料与水泥石界面区的显微结构比 28 天显微结构更细密、均匀。在 140 天时, 混凝土 A_f 界面的水化产物致密度较混凝土 A_0 的更高。说明陶粒返水对混凝土“自养护”增强效应起了很重要的作用。而且轻集料属于烧粘土质材料, 经过高温煅烧, 表面具有一定的活性成分, 能与水泥石中的氢氧化钙发生化学反应, 这种物理机械咬合及化学作用, 使得集料与水泥石几乎分不清晰明显界线, 水泥石结构更加致密。

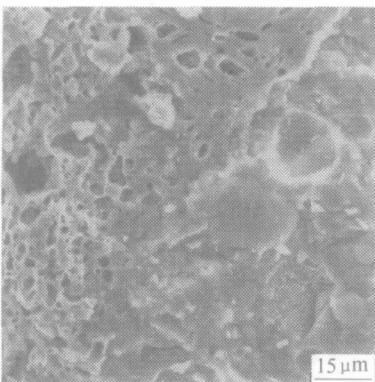


图 5 试件 A_0 140 天的界面结构

Fig 5 Interfacial microstructure of specimen A_0 for 140 days

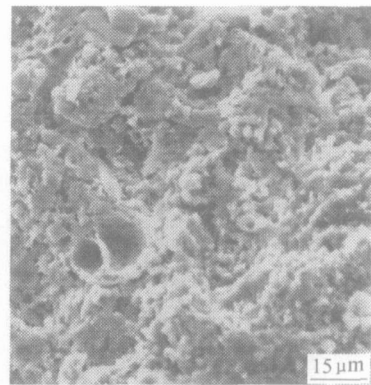


图 6 140 天 A_f 界面区水泥石的显微结构

Fig 6 Microstructure of cement paste for interfacial zone of specimen A_f for 140 days

4 结论

(1) 页岩陶粒随预湿程度的提高, 陶粒混凝土的早期强度降低较大。

(2) 与普通混凝土比, 轻集料混凝土早期强度高。未预湿处理的页岩陶粒混凝土 7 天强度达 28 天强度的 93.3%; 经 5min 和 60min 吸水预湿处理后的页岩陶粒混凝土 7 天强度达 28 天强度的 86.0% ~ 87.7%; 煮沸处理后的页岩陶粒混凝土 7 天强度达 28 天强度的 77.7%。

(3) 随着陶粒预湿程度的增加, 后期强度差距减小, 并有超过未预湿的陶粒混凝土的趋势。强度增长率随龄期逐渐增加。

(4) 自然预湿陶粒与水泥石界面区基本无裂纹, 水泥浆已渗透到集料内部, 集料与水泥石机械咬合很好, 不存在普通混凝土中的“墙壁效应”, 这是轻集料混凝土早期强度高的主要原因。

(下转第 30 页)

模糊不清、偏析相大量减少甚至消失,表明在 400℃至 550℃这一退火温度范围内,合金元素 In, Sn, Bi, Pb 和 Mn 在铝基体中大量固溶。合金元素在铝基体中固溶度增大,使更多合金元素能参与到对铝阳极的活化过程中来,因此又使铝合金阳极的活化性能提高。该结果与铝阳极中起活化作用的只是铝合金阳极中添加元素的固溶体成分的观点一致^[13]。退火温度达到 550℃时,合金元素 In, Sn, Bi, Pb 和 Mn 已最大限度的固溶于铝基体之中,且弥散均匀。此后再提高退火温度已不能提高合金元素的固溶度,因此已不能继续提高铝阳极的活化性能。

综上所述,晶体缺陷与合金元素固溶度的变化导致了实验合金活化性能的变化。退火温度低于 400℃时,均匀化退火的主要作用是减少合金阳极中的晶体缺陷,随着退火温度的升高,实验合金中的空位、位错等晶体缺陷逐渐减少,降低了点蚀的引发几率,抑制了铝合金阳极的活化溶解,使实验合金的活化性能逐渐下降(图 3 中曲线下降部分);退火温度高于 400℃以后,均匀化退火的主要作用是提高添加合金元素在铝基体中的固溶度,随着退火温度的升高,合金元素在铝基体中的固溶度增大,使能起到活化作用的合金元素增多,促进了铝合金阳极的活化溶解,使实验合金的活化性能提高(图 3 中曲线上升部分);退火温度高于 550℃以后,合金元素在铝基体中已基本固溶,继续提高退火温度,对铝阳极的活化性能已无明显影响(图 3 中曲线水平线部分)。

3 结论

(1) 温度低于 400℃时,实验合金中的空位、位错等晶体缺陷减少及均匀化,是导致其活性变化的主要原因,使其活化性能降低;温度高于 400℃后,析出合金元素固溶度的提高,成为导致其活性变化的主要原因,又使其活化性能提高。

(2) 对于整个退火过程而言,晶体缺陷的变化对铝合金阳极活性改变影响最大,退火温度高于 400℃后,虽然析出合金元素的固溶度提高使铝合金阳极活化性能增强,但其活性仍低于退火前。

参考文献

[1] 王兆文,李延祥,李庆峰,等. 铝电池阳极材料的开发与应用[J]. 有色金属, 2002, 54(1): 19- 22.

[2] ALEXANDER M, EVGENY B K. Ecologically clean mechanically rechargeable airmental current source [P]. USA Patent: 6355369, 2002- 03- 12.

[3] 房振乾,刘文西,陈玉如. 铝空气燃料电池的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2003, 26(2): 67- 72.

[4] 林顺岩,王彬. 高性能铝合金阳极材料的研究与开发[J]. 铝加工, 2002, 25(2): 6- 7.

[5] EI H A, ABD F M, ZEIN A S. Electrochemical behavior of Al, Al-Zn and Al-Zn-Sn alloys in chloride solution containing stannous ions [J]. Corrosion Science, 2001, 43 (4): 655- 657.

[6] TUCK C D S, HUNTER J A, SAMANS G M. The electrochemical behavior of Al-Ga alloys in alkaline and neutral electrolytes [J]. J Electrochem Soc, 1987, 123(12): 2097- 2099.

[7] GURRAPPA I. The surface free energy and anode efficiency of aluminum alloys [J]. Corrosion Prevention & Control, 1993, 40 (4): 111- 114.

[8] GURRAPPA I. Aluminum alloys for cathodic protection [J]. Corrosion Preve & Control, 1997, 44(3): 69- 71.

[9] LIN J C, SHIH H C. Improvement of the current efficiency of an Al-Zn-In anode by heat-treatment [J]. J Electrochem Soc, 1987, 134(4): 817- 822.

[10] 李强勇,许民,赵印中,等. 退火温度对镉锡合金薄膜结构和性能的影响[J]. 真空与低温, 2000, 6(3): 152- 155.

[11] 孙东立,姜石峰,高兴锡. 均匀化处理对 3004 铝合金纤维组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 556- 560.

[12] 余远彬. 铝阳极的电化学性能及活化机理研究[D]. 天津: 天津大学应用化学系, 1997.

[13] 秦学,李振亚,余远彬. 铝合金阳极活化理论研究进展[J]. 电源技术, 2000, 24(1): 53- 56.

基金项目: 河北省科技攻关项目(401073)
收稿日期: 2004-10-10; 修订日期: 2005-04-15
作者简介: 祁洪飞(1978-),男,硕士研究生,研究方向为材料物理与化学,联系地址: 河北工业大学能源与环保材料研究所(300130)。

(上接第 6 页)

(5) 随着陶粒预湿程度的增加,集料与水泥石界面区早期的显微结构密实程度逐渐降低,但在后期集料与水泥石界面区的显微结构的密实程度逐渐提高。

参考文献

[1] ZHANG Min-hong, GJORV O E. Microstructure of the interfacial zone between lightweight aggregate and cement paste[J]. Cem Concr Res, 1990, 20(4): 610- 618

[2] 张勇,丁庆军,王发洲,等. 轻集料混凝土的界面结构研究[J]. 混凝土, 2002, (10): 29- 31

[3] LO T Y, CUI H Z. Effect of porous lightweight aggregate on strength of concrete[J]. Materials Letters, 2004, 58: 916- 919.

[4] 蒋正武,孙振平,王培铭. 水泥浆体中自身相对湿度变化与自收缩的研究[J]. 建筑材料学报, 2003, (4): 345- 349

[5] 覃维祖. 利用粉煤灰开发高性能混凝土若干问题的探讨[J]. 粉煤灰, 2000, (5): 3- 6

基金项目: 建设部专项基金(01303200)
收稿日期: 2004-08-10; 修订日期: 2005-01-27
作者简介: 郑秀华(1965-),女,副教授,博士生,研究方向为高性能轻集料混凝土的研究,联系地址: 哈尔滨工业大学一区土木楼 1439 信箱(150001)。