

超细矿物掺合料对水泥砂浆力学性能影响的试验研究

丁向群, 李昕雨*, 杨宝鑫

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 沈阳 110168)

摘要:目的:研究超细矿物掺合料对水泥砂浆力学性能的影响。方法:分别测试了不同掺量超细矿物掺合料替代水泥的胶砂抗压强度以及抗折强度,并进行了水化热测试,利用XRD与SEM测试分析了掺入超细矿物掺合料后微观结构特征的变化。结果:掺入5%超细矿物掺合料后水泥净浆流动度下降了25.3%,在加入超细掺合料后,各龄期的抗压强度稳步提升,随后逐渐降低,当超细矿物掺合料掺量为20%时胶砂28d强度达到最大值,与不掺加掺合料试块相比提高了23.76%。超细矿物掺合料的掺入使得胶砂的3d、7d的抗折强度有所减弱,胶砂28d的抗折强度随着超细掺合料的掺入缓慢增大,至掺量为25%时抗折强度值达到最大。水化热及微观结构分析表明,掺入超细矿物掺合料后胶砂体系产生了更多的水化硅酸钙凝胶填充到胶砂的体系结构当中。结论:一定掺量的超细矿物掺合料对于砂浆的抗压强度有良好的提升效果,对3d以及7d的抗折强度有一定的减弱效果,增大28d抗折强度。

关键词:超细矿物掺合料;水泥;力学性能;水化热

DOI:10.48014/pcms.20230306001

引用格式:丁向群,李昕雨,杨宝鑫.超细矿物掺合料对水泥砂浆力学性能影响的试验研究[J].中国材料科学进展,2023,2(1):1-7.

0 引言

矿物掺合料是工程中常用的一类提高混凝土和易性、强度以及耐久性的活性掺合料。由于矿物掺合料可以令胶砂孔隙细化和界面过渡区得到强化而提高胶砂的强度,并且能够在一定范围改善水泥基复合材料的耐久性能,降低生产成本提高经济性。所以矿物掺合料被普遍用作替代混凝土中的一部分水泥,大幅度地降低了土木工程材料中水泥的使用量。张亚梅等^[1]研究表明:相对于掺普通矿粉的浆体及对比试样浆体,掺超细粉的浆体最可几孔径变小,累计孔隙率最低。翟伟等^[2]研究表明:随着矿粉细度的增加矿粉的活性逐渐增大,但其净浆的流动度随着矿粉细度的增加呈降低的趋势。

Kwan等^[3]研究表明超细粉煤能够使得孔隙体积减小并且令水泥胶砂颗粒的堆积密实度以及其抗压强度有效增大。胡辉等^[4]研究表明超细粉煤灰和超细矿粉单掺与复掺加入混凝土中在一定范围内能够提高混凝土7d、28d龄期的抗压强度。毕瑞泉等^[5]研究发现:超细矿粉掺量相同时,胶砂试块抗压强度随矿粉比表面积的增加而增大。刘耀林等^[6]研究表明水泥流动度随超细矿粉掺量的增大而降低。范梦甜等^[7,8]研究发现超细粉煤灰的加入虽然没有对混凝土的工作性能产生非常大的有害影响,但其加入降低了混凝土扩展度。李莉等^[9]研究表明当铁尾矿微粉掺量大于20%时能够明显降低水泥浆体流动性。杜俊等^[10]研究表明掺入硅灰、粉煤灰以及超细矿粉后,水泥扩展度均随掺量增大而减小。

* 通讯作者 Corresponding author:李昕雨,li846498@163.com

收稿日期:2023-03-06; 录用日期:2023-03-21; 发表日期:2023-03-28

基金项目:国家自然科学基金项目(52108235)资助。

综上所述,国内外很多学者做了有关超细矿物掺合料的研究,但现有的关于超细矿物掺合料粉体对水泥混凝土的力学性能以及耐久性能影响的研究比较少,没有系统的研究其影响规律。因此,本文研究不同掺量的超细矿物掺合料取代水泥对水泥净浆流动性以及水泥胶砂力学性能的影响规律,分析水化放热以及微观结构特征,目的为超细矿物掺合料在工程领域的应用积累试验数据,提供技术指导。

1 原材料及试验方法

1.1 原材料

水泥:普通硅酸盐水泥(P·O 42.5),本溪山水水泥集团生产。

超细矿物掺合料:比表面积 $1728\text{m}^2/\text{kg}$,其组成见表 1。

表 1 超细矿物掺和料的主要组成

Table 1 Major component of ultrafine admixtures(%)

SiO_2	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	Fe_2O_3
58.5	16	18.2	7.3

细骨料:本文选用细度模数为 2.5 的普通河砂。

减水剂:选取液体聚羧酸(固含量为 40%)减水剂,其减水率大于 30%。

拌合水:城市自来水。

1.2 试验方法

采用单因素控制法,测试水胶比相同条件下胶砂的流动性以及力学性能随超细矿物掺合料掺量变化的变化规律,超细矿物掺合料的掺量为 0,5%,10%,15%,20%,25%,30%水泥的试样。

(1)流动度:以《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB/T 8077—2000)为标准开展流动度试验,使用直尺测取浆体相交夹角成 90° 方向的最大直径,并将所测得数据的平均值作为其流动度。之后调整减水剂的用量,保证试样流动度相同($235 \pm 10\text{mm}$),水胶比为 0.29。

(2)水泥胶砂强度:本试验以《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—2021)为标准。针

对胶砂 3d、7d、28d 强度进行测量。

(3)水化热:本文使用 TAM Air 微量热仪(8 通道)对水泥净浆开展水化热检测分析,根据相关资料^[11]分析本试验采用水灰比为 0.5,通道环境的温度为 20°C 。从胶凝材料粉体与水混合开始进行测试。

(4)XRD 分析:从抗压强度测试后龄期为 28d 的破碎试块中心部分取样,研磨然后置于干燥箱中干燥 48h,用于 XRD 分析。

(5)SEM 观察:使用 S-4800 扫描电子显微镜观察养护龄期为 28d 的硬化试样微观结构。

2 实验结果与讨论

2.1 超细矿物掺合料掺量对净浆流动度的影响

对加入不同掺量超细矿物掺合料的流动度进行测试,结果见图 1。从图 1(a)中可知,其初始的流动度达到 245mm,当超细掺合料的掺量为 5%时,流动度大幅度下降至 183mm,降幅 25.3%,随后随着掺合料的持续掺入,水泥净浆流动度单调递减。当超细矿物掺合料的掺量增大至 25%后,水泥失去流动性。为了进行其力学性能及耐久性能的变化规律,本实验用减水剂控制各组试样在水灰比相同的条件下保持相同的流动度($235 \pm 10\text{mm}$)。从图 1(b)可以看出,若使净浆流动度保持不变,需添加更多减水剂以抵消超细矿物掺合料对净浆流动度的抑制作用。

由于超细矿物掺合料颗粒比水泥颗粒具有更高的比表面积,其在取代水泥加入体系中使得结构中颗粒的数目增多、体积增大,并且增大了胶凝材料体系的总表面积,增多了润湿水泥与掺和料颗粒表面的需水量,使得固体颗粒之间自由水的含量减少,因此超细矿物掺合料掺入后降低了水泥的流动性。

2.2 超细矿物掺合料掺量对胶砂强度的影响

掺入不同掺量的超细矿物掺合料后,水泥胶砂强度的变化如下图(图 2)。由图 2(a)可得,在标准养护条件下,随着超细矿物掺合料的掺量逐渐增

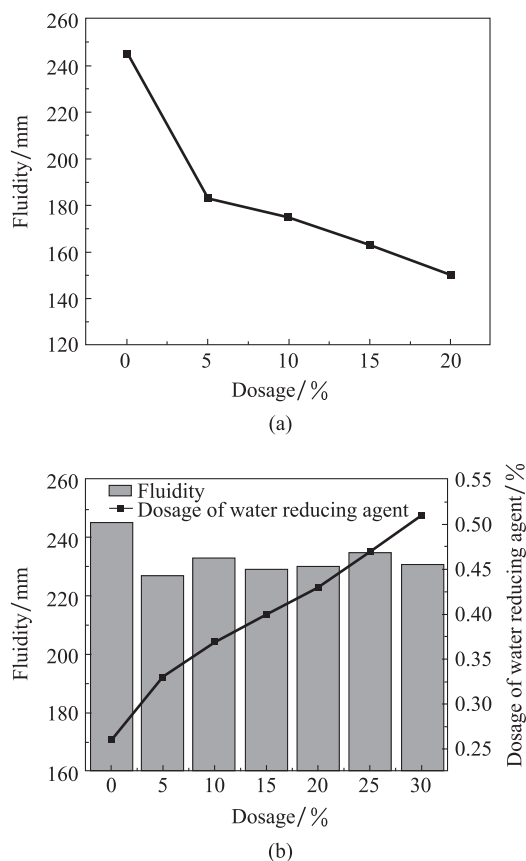


图1 超细掺合料对净浆流动度影响

Fig. 1 Effect of ultrafine admixtures on cement paste fluidity

加,水泥胶砂的抗压强度呈先增长而后下降的趋势。其中掺量10%时,3d龄期的抗压强度在最高时提高了10.45%,随后随着超细掺合料掺量的增多逐渐降低,当掺量为20%时抗压强度开始低于未掺加掺合料组试块。养护龄期为7d和28d的胶砂抗压强度也随着超细掺合料掺量的增加先上升后下降。同3d抗压强度相同,在掺量为10%时,7d的抗压强度到达峰值,增加了33.44%,过峰值后继续掺入超细掺合料,水泥胶砂的抗压强度不增反减,甚至在掺量为20%时会出现低于空白组强度的情况。而在超细矿物掺合料20%的添加量时胶砂28d龄期胶砂的抗压强度值最大,上升了23.76%,随后开始下降,当掺量为30%时水泥胶砂抗压强度开始低于空白组。说明掺入一定量的超细矿物掺合料后等待其充分反应可以提高胶砂的力学性能,但若掺量过高,超细矿物掺合料自身能对水泥胶砂提供的活性不足,从而导致强度下降。

由图2(b)可见,掺入超细矿物掺合料后,胶砂

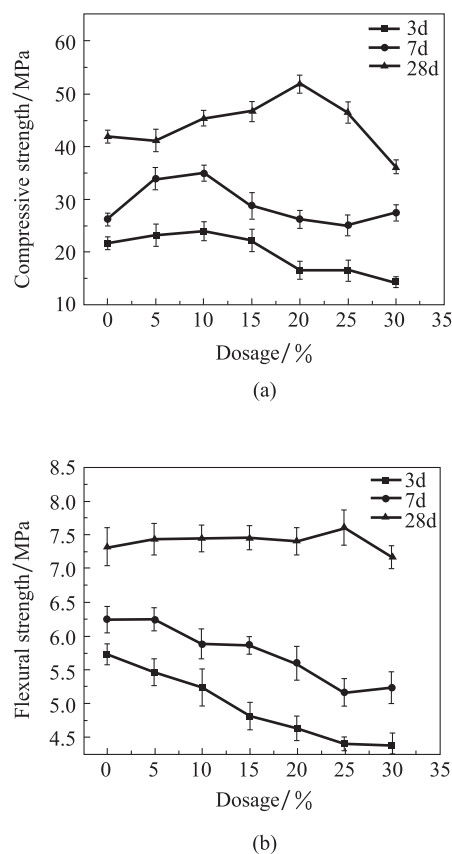


图2 超细矿物掺合料对胶砂强度的影响

Fig. 2 The influence of superfine admixture on cement mortar strength

的早期抗折强度会受到一定影响。掺入超细矿物掺合料后,胶砂3d抗折强度逐渐降低,掺量至30%后,抗折强度低至4.38MPa,下降了23.57%。7d抗折强度先呈下降趋势,掺入25%的超细矿物掺合料后,抗折强度下降至最低,与未掺入掺合料时相比,下降了17.28%,随后逐渐回升。而28d龄期的抗折强度稳中有升,在掺入25%的掺合料后到达峰值,随后抗折强度有所下降。这说明:虽然超细矿物掺合料的加入使得水泥胶砂的3d以及7d的抗折强度减小,但掺入量在适当范围内,即掺量小于25%时,对28d龄期胶砂的抗折强度有所增益。

2.3 水化热分析

图3(a)(b)分别为掺入超细矿物掺合料对水泥水化速率和对水泥总放热量影响的曲线。由于超细掺和料掺量为20%时净浆力学性能最佳,水化热测试选此掺量与不掺加掺合料的水泥试样进行对比分析。由图3(a)可知,水泥与水拌和后迅速水

解,出现放热峰,当超细矿物掺合料掺入后,加速了水泥的水化,降低了放热峰值和吸热谷值,使得放热峰出现的时间提前。从图 3(b)可以看出,掺入超细矿物掺合料降低了放热的总量,产生的原因是由于超细矿物掺合料自身的水化热较小,超细掺合料的加入使得水泥材料的用量下降,从而致使反应产生的总热量减少。

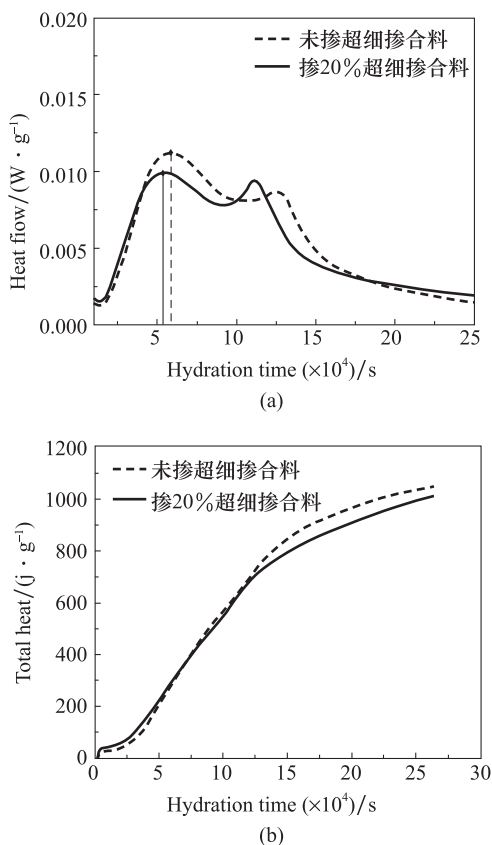


图 3 超细矿物掺合料对普通硅酸盐水泥水化热的影响

Fig. 3 Effect of ultrafine mineral admixtures on hydration heat of ordinary portland cement

2.4 微观分析

超细矿物掺合料掺量为 20% 的试样(S4)和水泥试样(S0)养护 28d 龄期的 XRD 测试结果(图 4)中可以看出,两组样品经水化反应后所得产物主要为:氢氧化钙、碳酸钙、二氧化硅、硅酸二钙与硅酸三钙(混合物)以及水化硅酸钙凝胶。与不掺入超细矿物掺合料的试样相比,掺入掺合料的试样氢氧化钙衍射峰强度减小,水化硅酸钙衍射峰强度大幅度增大,这表明,在水泥水化过程中,加入的超细矿物掺合料中的活性成分与水化产物进行了反应,并

将其中的一部分分解,从而形成了水化硅酸钙凝胶。

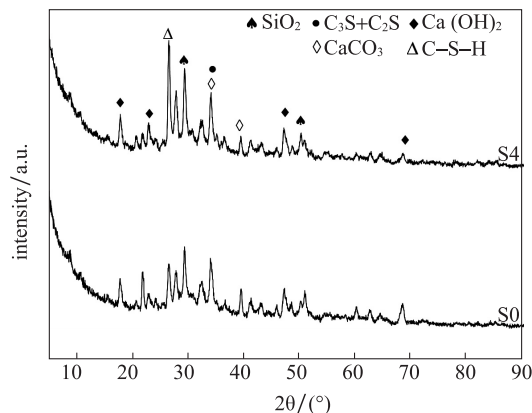


图 4 试样 XRD 曲线

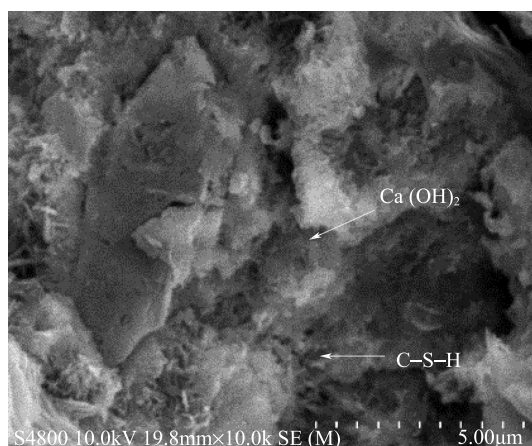
Fig. 4 Sample XRD curve

图 5(a)(b)分别为不掺超细矿物掺合料试块与掺入 20%超细矿物掺合料试块 28d 龄期时的微观形貌。如图所示,不论是否掺入超细矿物掺合料都可以在胶砂试块的微观结构中观察到絮状的水化硅酸钙凝胶和片状结构紧密粘结。从图 5(a)中可以看出,未掺加超细矿物掺合料试件表面排列较为稀疏,其经水化反应后主要生成氢氧化钙、水化硅酸钙及水化硅铝酸钙。而图 5(b)中看出试件的密实度更高,水化硅酸钙凝胶的占比有较为明显的提升,原因为水泥通过水化反应后其生成物中含有氢氧化钙,其与超细掺合料共同作用促进了其火山灰反应的进程。火山灰反应发生后的生成物水化硅酸钙凝胶进入了水泥试件结构的孔隙,同时与水泥颗粒的粒径相比,超细矿物掺合料的粒径较小,当其与水泥混合后,其内部结构的孔隙率得到有效改善。

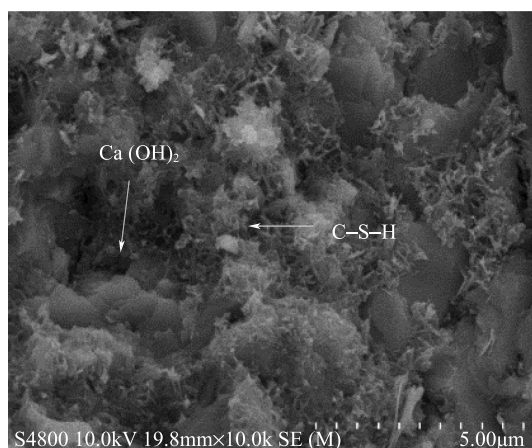
3 结论

(1)超细矿物掺合料降低水泥净浆流动度,且掺量越大,流动度降低越显著,当掺合料掺量为 5% 时,流动度降幅为 25.3%。

(2)掺入一定范围的超细矿物掺合料可以使水泥的 3d、7d 抗压强度有明显提高,降低其 3d、7d 抗折强度;28d 时,超细矿物掺合料掺量低于 25% 对水泥抗压强度以及抗折强度均有促进作用。掺入 20% 超细矿物掺合料后,水泥胶砂 28d 抗压强度升至顶峰;掺入 25% 超细矿物掺合料后,水泥胶砂 28d



(a)



(b)

图5 胶砂试块的微观形貌

Fig. 5 Microstructure of cement mortar

抗折强度提高至最高点。

(3)超细矿物掺合料的掺入缩短了水泥水化反应出现放热峰的时间,并减小了放热总热量。超细矿物掺合料的加入可以有效提高胶凝材料的密实度,其颗粒对结构中的孔隙密实起到了促进作用,并与水泥水化反应生成物发生反应,其反应生成物水化硅酸钙凝胶进入到胶砂的孔隙中,使胶砂的密实度有很大的改善。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

[1] 张亚梅,余保英. 掺超细矿粉水泥基材料早龄期水化产物及孔结构特性[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2011,41(04):815-819.

<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-0505.2011.04.030>

[2] 翟伟,李建华,王振兴,等. 超细矿粉对水泥和混凝土性能影响研究[J]. 粉煤灰,2016,28(01):35-37,41.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-046X.2016.01.012>

[3] Kwan A, Li Y. Effects of fly ash microsphere on rheology, adhesiveness and strength of mortar[J]. Construction & Building Materials, 2013, 42(5):137-145.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.015>

[4] 胡辉. 超细矿物掺合料对高强混凝土拌合物性能的影响[D]. 重庆:重庆大学,2020.
<https://doi.org/10.27670/d.cnki.gcqdu.2020.001078>

[5] 毕瑞泉,王起才,代金鹏,等. 研究超细矿粉对水泥基材料强度和微观结构的影响[J]. 混凝土, 2021(12):97-101.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-3550.2021.12.021>

[6] 刘耀林,狄成让,张梅. 超细矿渣微粉对硅酸盐水泥性能影响研究[J]. 水泥工程, 2016(06):7-9.
<https://doi.org/10.13697/j.cnki.32-1449/tu.2016.06.002>

[7] 范梦甜,王迎斌,苏英,等. 超细粉煤灰对水泥性能的影响及在混凝土中的应用研究[J]. 新型建筑材料, 2021, 48(08):16-20,37.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-702X.2021.08.004>

[8] 明阳,骆俊晖,李玲,等. 多元固废制备高活性超细矿物掺合料及性能研究[J]. 非金属矿, 2022, 45(05):34-38.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-8098.2022.05.009>

[9] 李莉. 铁尾矿微粉在硅酸盐胶凝体系中的作用及机理研究[D]. 北京:北京建筑大学,2017.
<https://doi.org/CNKI:CDMD:2.1017.169707>

[10] 杜俊,张健,杨向宁,等. 矿物掺合料对水泥浆体的流变性和相容性的影响[J]. 青岛理工大学学报, 2009, 30(04):180-184.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-4602.2009.04.038>

[11] 王子明,陈镇,庞晓凡,等. 促凝组分对掺蔗糖水泥浆体的缓凝消除作用及机理分析[J]. 新型建筑材料, 2021, 48(02):7-12.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-702X.2021.02.002>

[12] 李冰,郭荣鑫,万夫雄,等. 内掺渗透结晶型防水材料混凝土自愈性能研究[J]. 非金属矿, 2019, 42(01):37-39.
<https://doi.org/CNKI:SUN:FJSK.0.2019-01-011>

[13] 张芳,温超凯,张林,王军. 矿粉对水泥和混凝土性能的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(11):43-48.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-2869.2013.11.010>

[14] Sakulich A R, Anderson E, Schauer C L, et al. Influence of Si: Al ratio on the microstructural and mechanical properties of a fine-limestone aggregate alkali-activated

- slag concrete[J]. *Materials & Structures*, 2010, 43(7): 1025-1035.
<https://doi.org/10.1617/s11527-009-9563-2>
- [15] Sajedi F, Razak H A. The effect of chemical activators on early strength of ordinary Portland cement-slag mortars[J]. *Construction & Building Materials*, 2010, 24(10): 1944-1951.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.006>
- [16] Sajedi F, Razak H A. Comparison of different methods for activation of ordinary Portland cement-slag mortars [J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(1): 30-38.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.060>
- [17] 张秀芝, 孙伟, 戎志丹, 等. 活性矿物掺合料对超高性能水泥基材料的影响[J]. *深圳大学学报(理工版)*, 2008(04): 338-344.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-2618.2008.04.002>
- [18] Navdeep, Singh, Pawan, et al. Reviewing the behaviour of high volume fly ash based self compacting concrete [J]. *Journal of Building Engineering*, 26(C): 100882.
<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.100882>
- [19] Tangadagi R B, Manjunatha M, Seth D, et al. Role of mineral admixtures on strength and durability of high strength self compacting concrete: An experimental study[J]. *Materialia*, 2021, 18: 101144.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101144>

Experimental Study on the Effect of Ultrafine Mineral Admixtures on the Mechanical Properties of Cement Mortar

DING Xiangqun, LI Tingyu^{*}, YANG Baoxin

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: Objective: The effect of ultrafine mineral admixtures on the mechanical properties of grouting mortar was studied. Methods: In this paper, the compressive strength and flexural strength of the mortar with different contents of ultrafine mineral admixture replacing cement were tested respectively, and the heat of hydration was tested. XRD and SEM were used to analyze the changes in the microstructure characteristics after the addition of ultrafine mineral admixture. Results: after the addition of 5% ultrafine mineral admixture, the fluidity of cement slurry decreased by 25.3%, and the fluidity gradually decreased with the gradual increase of ultrafine mineral admixture. With the addition of superfine mineral addition, The compressive strength increased steadily and gradually decreased thereafter, while the content of superfine mineral added was 20%, the strength of rubber sand reached the maximum value at 28 days, which increased by 23.76% compared with the test block without admixture. The flexural strength of 3d and 7d of rubber sand was weakened by the incorporation of ultrafine mineral admixture, and the flexural strength of 28d increased slowly with the incorporation of ultrafine admixture, and the flexural strength value reached the maximum when the dosage was 25%. The heat of hydration and microstructure analysis showed that the sand system produced more hydrated calcium silicate gel filling into the structure of the sand after the addition of ultrafine mineral admixture. Conclusion: a certain amount of ultrafine mineral admixture has remarkable influence on the compression strength of rubber sand, and the flexural strength of 3d and 7d is weakened, and increases the flexural strength of 28d.

Keywords: Ultrafine mineral admixtures; cement; mechanical properties; heat of hydration

DOI: 10.48014/pcms.20230306001

Citation: DING Xiangqun, LI Tingyu, YANG Baoxin. Experimental study on the effect of ultrafine mineral admixtures on the mechanical properties of cement mortar[J]. Progress in Chinese Materials Sciences, 2023, 2(1): 1-7.

Copyright © 2023 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

