

混凝土膨胀剂 MEA 的膨胀作用机理

彭红涛^① 吴德让

吴钟瑾

(中国农业大学水利与土木工程学院) (华北水利水电学院北京研究生部)

摘要 分析了混凝土膨胀剂 MEA 产生体积膨胀的原因及其对(普通)硅酸盐水泥强度的影响机理。X 射线衍射分析结果说明膨胀剂 MEA 的膨胀作用与水泥强度发展是协调的。根据试验结果确定了混凝土膨胀剂 MEA 中石膏掺量的范围为 30%~50%(质量分数);试验结果证明,与混凝土膨胀剂 MEA 配合使用的(普通)硅酸盐水泥中以 $w(C_3S)=45\% \sim 55\%$ 和 $w(C_3A)=6\% \sim 10\%$ 为宜。

关键词 混凝土;膨胀剂;钙矾石;膨胀机理

分类号 TU 528.042.4

Research on Mechanism of Expansion of Concrete Expanding Admixture MEA

Peng Hongtao Wu Derang

(College of Water Conservancy and Civil Engineering, CAU)

Wu Zhongjin

(Beijing Postgraduate Dep., North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power)

Abstract The cause of volume change and the effects on the strength of portland cement of MEA are analyzed. Through the X-ray analysis, the expanding of MEA is accompanied with the increasing of the strength of portland cement harmoniously. The experiment results show that $CaSO_4$ in MEA is ranged from 30% to 50% while $C_3S(45\% \sim 55\%)$ and $C_3A(6\% \sim 10\%)$ in portland cements are available.

Key words concrete; expanding admixture; ettringite; expanding mechanism

混凝土膨胀剂可补偿普通砂浆、混凝土的收缩,有效地提高砂浆、混凝土的抗裂性能,使结构自身的防水能力增强,并具有施工简便、使劳动条件改善和无污染等优点,因而在工程中的使用量逐年增加。笔者根据工程需要研制出一种新型的混凝土膨胀剂 MEA。为了进一步改善其性能,现对其膨胀作用机理进行分析。

1 MEA 膨胀剂产生体积膨胀的原因

MEA 膨胀剂掺入到普通水泥混凝土中水化后主要生成膨胀性晶体(钙矾石和氢氧化钙),这就增加了水泥石中的晶体含量,填充或堵塞了毛细孔缝,使混凝土产生微膨胀,孔隙率大大下降。在钢筋和邻位的约束下,在混凝土内部形成一定的预压应力,从而防止或减少了混凝土收缩开裂,并使混凝土致密化,抗渗防水效果明显提高。

MEA 膨胀剂的主要化学成分为 Al_2O_3 , SO_3 , SiO_2 , CaO 和 Fe_2O_3 等,它掺入(普通)硅酸盐

收稿日期:1998-11-05

^①彭红涛,北京清华东路 17 号 中国农业大学(东校区)59 信箱,100083

水泥中,水化时既形成 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (钙矾石或三硫型水化硫铝酸钙,简称为 $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$)又形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (氢氧化钙,简称为 CH)。

MEA 加入(普通)硅酸盐水泥中的主要水化反应模式如图 1 所示。

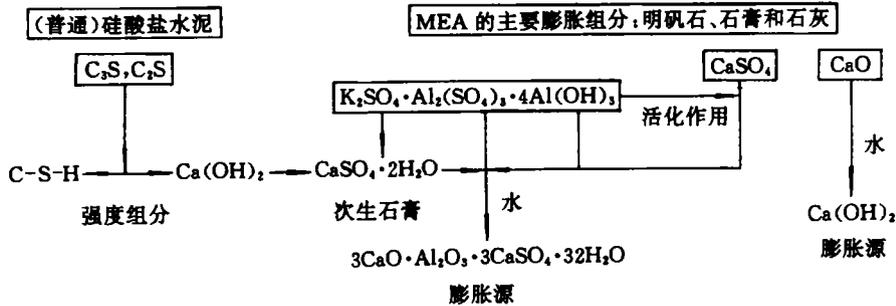


图 1 MEA 加入(普通)硅酸盐水泥中的水化反应模式

MEA 膨胀剂中石灰膨胀组分(主要成分为氧化钙)遇水后化合生成氢氧化钙,在反应过程中固相体积增大,其反应通式及反应前后的体积变化情况见表 1。

掺入 MEA 膨胀剂的(普通)硅酸盐水泥水化时,由于 MEA 膨胀剂中含有 Al^{3+} 及 SO_4^{2-} , 可与水泥水化析出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成钙矾石,产生体积膨胀,其反应通式及反应前后体积的变化情况见表 2。

表 1 氧化钙水化反应前后的体积变化情况

反应式	m/g	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	V/cm ³	水化系统的体积/cm ³		固相的体积/cm ³		体积变化率/%		反应所需的相对水量
				反应前	反应后	反应前	反应后	水化系统	固相	
CaO	56	3.32	16.88							
+ H ₂ O	18	1.00	18.00	34.88	33.04	16.88	33.04	-5.26	95.73	0.321
↓										
Ca(OH) ₂	74	2.23	33.04							

说明:计算所用数据取自文献[1]。

表 2 钙矾石形成前后的体积变化情况

反应式	$3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaSO}_4 + 29\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$					
m/g	168	156	408	522	1 225	
$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	3.32	2.40	2.32	1.00	1.73	
V/cm ³	51	65	176	522	725	
系统的体积/cm ³	反应前	814				
	反应后					725
固相体积/cm ³	反应前	292				
	反应后					725
体积变化率/%	水化系统					-10.9
	固相					148.0
反应所需的相对水量					0.713	

说明:计算所用数据取自文献[1]。

比较以上 2 类膨胀源的特点发现:

1) 氧化钙固相体积变化率为 95.73%(表 1), 而所形成的钙矾石的固相体积变化率为 148%(表 2), 说明理论上形成钙矾石的膨胀源比氧化钙膨胀源具有更大的膨胀能潜力;

2) 氧化钙完全水化反应所需的相对水量为 0.321(表 1), 而钙矾石形成反应所需的相对水量为 0.713(表 2), 说明由氧化钙类膨胀剂配制的混凝土可能产生的坍落度损失比由硫铝酸盐类膨胀剂配制的小。

2 MEA 膨胀剂对(普通)硅酸盐水泥强度的影响及协调发展机理

普通水泥浆体的正常凝结和早期强度主要由 C_3S 和 C_3A 的水化决定, 其初凝时间与水化诱导期的结束时间有很好的相关性^[2]。MEA 对 C_3S 水化过程的影响主要是由于其组分 CaO 在 C_3S 水化的同时也与水化合形成 $Ca(OH)_2$, 并进入液相, 使溶液中的 Ca^{2+} 和 OH^- 浓度提前达到饱和, 核化结晶析出, 使诱导期提前结束, 加速了 C_3S 的水化进程, 缩短了水泥的凝结时间, 提高了水泥的早期强度。

C_3A 是(普通)硅酸盐水泥中遇水活性最强的矿物。当水泥中的有效硫酸钙充足时, 其水化形成稳定的水化产物钙矾石; 若硫酸钙不足, 钙矾石就会变得不稳定, 转化成板状的单硫型水化硫铝酸钙。钙矾石通常沉淀在 C_3A 的表面上, 形成一层不渗透的外壳, 阻碍了 SO_4^{2-} , OH^- 和 Ca^{2+} 离子的扩散, 延缓了 C_3A 的反应, 从而出现诱导期。MEA 中石膏组分的溶解速度较慢, 对诱导期的影响并不显著。

当掺入 MEA 膨胀剂的水泥遇水后, 膨胀剂中的 CaO 以较快的速度水化形成 $Ca(OH)_2$, 产生体积膨胀。此时水泥石具有一定塑性, 这种膨胀不会破坏水泥石的结构。在水化中后期, CaO 逐渐消耗完, MEA 中溶解度较小的明矾石和石膏以较慢的速度通过液相形成钙矾石堵塞到水泥石的孔隙中, 使水泥石结构密实, 从而获得良好的后期强度和抗渗性能, 保证了强度和膨胀的同步发展。通过 X 射线衍射分析试验发现: 掺入 MEA 膨胀剂的水泥试件中未水化的 CaO 的峰随龄期的增长逐渐减弱, 至 7 d 时已消耗尽; 钙矾石峰在 7 d 时明显比普通水泥净浆试件的高, 并随龄期增长逐渐增高, 而明矾石和硬石膏的峰, 至 14 d 时已消失, 钙矾石的形成趋于稳定。

3 MEA 膨胀剂中石膏掺量对水泥石膨胀率和强度的影响

石膏是形成钙矾石的主要组分, 其掺量不仅影响到水泥石的膨胀率, 而且影响到水泥石的强度。

从图 2 可知: 水泥石的膨胀率随着石膏掺量(即 $w(CaSO_4)$)的增大而增大。当 $w(CaSO_4)$ 由 30% 增至 45% 时, 膨胀率逐步提高, 而强度降低不显著; 当 $w(CaSO_4)$ 由 45% 增至 50% 时, 水泥石强度和膨胀率变化速度加大; 当 $w(CaSO_4)$ 超过 50% 后, 水泥石强度与膨胀率的变化速率更大, 膨胀率显著增大, 而水泥石强度显著降低。因此, 膨胀剂中的石膏掺量不宜过多, 其质量分数 w 可在 30%~50% 范围内选用。

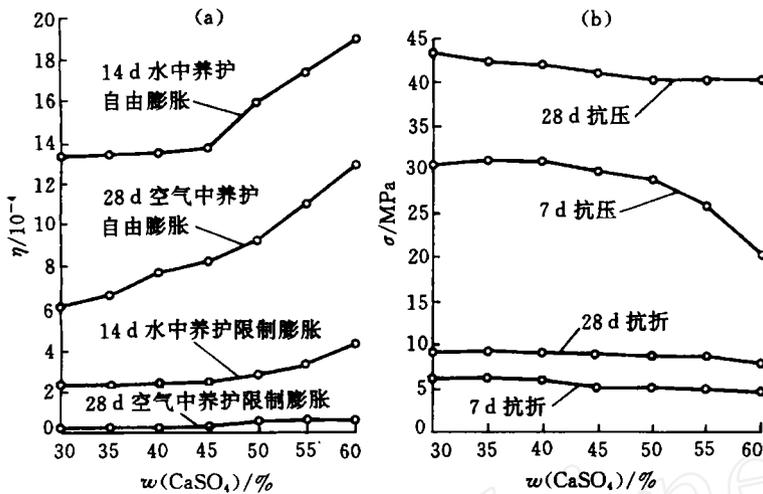


图2 石膏掺量即 $w(\text{CaSO}_4)$ 与膨胀率 η (a)和强度 σ (b)的关系

4 MEA 膨胀剂对(普通)硅酸盐水泥中 C_3S 和 C_3A 质量分数的要求

我国幅员辽阔,水泥厂家众多,同种水泥的矿物成分含量相差较大。我国生产的(普通)硅酸盐水泥熟料中, $w(\text{C}_3\text{S})$ 高的达 65.9%,低的仅 42.43%, $w(\text{C}_3\text{A})$ 高的达 14.77%,低的仅 2.99%,而且混合材的品质也有差别。若水泥中 C_3S 含量太高,水泥石早期强度高,会抑制水泥石的膨胀;若 C_3S 含量太低,则水化中生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 少,会影响钙矾石的生成,膨胀率也会降低;因此,与 MEA 配合使用的(普通)硅酸盐水泥中以 $w(\text{C}_3\text{S})=45\% \sim 55\%$ 为宜。水泥中 C_3A 含量高,可增大水泥石膨胀值,延缓膨胀稳定期,但含量太高,又有足够的 SO_3 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 时,其后期膨胀将难以控制,降低水泥石的强度;若 C_3A 含量太低,则其转化生成的钙矾石的量就少;故与 MEA 配合使用的(普通)硅酸盐水泥中以 $w(\text{C}_3\text{A})=6\% \sim 10\%$ 为宜。

参 考 文 献

- 1 Lea F M. The Chemistry of Cement and Concrete. 3th ed. Glasgow: Edward Arnold Limited, 1970. 145, 222,348
- 2 Barnes P 著. 水泥的结构和性能. 吴兆琦,汪瑞芬等译校. 北京:中国建筑工业出版社,1991. 238~247