

掺石灰石粉混凝土长期耐久性研究

王毅，冉璟

(中国电建集团成都勘测设计研究院有限公司 监测及试验研究所, 四川 成都 610072)

摘要:为研究掺石灰石粉混凝土在实际工程中的长期耐久性,结合某工程进行掺石灰石粉混凝土的浇筑,并于2 a后进行钻芯取样,通过SEM、XRD、孔径分析及气泡参数分析,对其微观形貌、水化产物、孔结构及气泡参数进行了分析,并与粉煤灰混凝土进行了对比。试验结果表明:混凝土芯样微观结构致密,孔结构均匀细化,气泡参数合理,表现出良好的抗冻和抗渗性能,表明掺石灰石粉混凝土具有良好的长期耐久性。

关键词:混凝土;掺合料;石灰石粉;芯样;耐久性

中图分类号:TV7;TV42;TV41;TV43

文献标识码: B

文章编号:1001-2184(2017)01-0050-06

1 概述

水电能源作为可再生能源受到国家极大的重视并得到大力发展。目前,国内未开发的水电资源主要集中在西藏及与西藏紧邻的四川、云南和青海地区。受区域发展的限制,该地区基本没有大型的热电厂,致使在水电工程中普遍使用的掺合料——粉煤灰资源极度匮乏。如果从内地运输,由于运输距离远,粉煤灰成本很高(甚至高于水泥单价),致使工程用混凝土造价高,不经济。同时受运输距离远、运输路况差等影响,运输保障率也会大幅降低。粉煤灰短缺问题已成为水电开发中一个不可忽视的问题。因此,寻找替代粉煤灰的新型掺和料势在必行。

石粉主要为由石灰岩、花岗岩等石料经机械加工后的颗粒小于0.16 mm的微细粒,其廉价、易获得,如果其可用作混凝土掺和料,则对于就地取材、降低工程造价具有积极意义。目前,在石粉当中对石灰石粉在混凝土中的应用研究最多,其中原因之一就是因为石灰石廉价且易磨性好。研究表明:石灰石粉的掺入可以改善新拌混凝土的和易性,提高混凝土的抗渗性能。石灰石粉在混凝土中主要起填充作用,可以改善混凝土的孔隙结构^[1]。另外,石灰石粉颗粒的成核效应会促进C₃S的早期水化^[2],提高混凝土的早期强度;但石灰石粉活性较低,石灰石粉混凝土后期强度的增长不如粉煤灰混凝土。

虽然大量的研究表明石灰石粉用作混凝土掺

和料在技术上可行,但由于石灰石粉活性较低,从而其更多的是在混凝土中起物理填充作用,与传统的活性掺和料区别较大。目前,尚无资料对其在实际工况中的长期耐久性进行研究,人们对长期性能仍存有疑虑,进而影响到它的推广使用。笔者针对该问题,对浇筑2 a的掺石灰石粉混凝土进行了钻芯取样,运用SEM、XRD和孔径分析等手段对掺石灰石粉混凝土的微观结构进行了分析,并与粉煤灰混凝土进行了对比,为全面了解掺石灰石粉混凝土在实际工况下的长期耐久性能提供了数据参考。

2 试验混凝土的相关资料

本次试验选择三级配大坝常态混凝土,设计标号为C₉₀15W4F100,掺和料为粉煤灰与石灰石粉复掺方案。采用的胶凝材料为P.MH42.5中热水泥,掺和料为Ⅱ级粉煤灰和石灰石粉,其主要化学成分见表1,粉煤灰和石灰石粉的物理力学性能见表2。

试验采用的骨料为工地现场砂石系统生产的花岗岩人工骨料,骨料的密度为2.66 kg/m³,人工砂的细度模数为2.9,石粉含量为11.5%。配合比及拌合物性能见表3。

混凝土浇筑时,在出机口对混凝土进行了取样,并对混凝土的强度、抗冻和抗渗性能进行了检测,检测结果见表4。

为使取样具有代表性,在三个不同浇筑部位钻取了三组芯样,直径150 mm(图1)。根据取芯部位将芯样分别编号A、B和C,并对其基本物理

收稿日期:2016-12-24

力学性能进行了检测(表5),从检测结果可以看出混凝土后期强度有将近50%的增长幅度。

表1 主要原材料化学成分表

品种	质量分数 /%						
	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	烧失量
P.MH42.5	63.27	20.12	5.48	3.82	3.99	2.24	0.84
Ⅱ级粉煤灰	4.1	46	4.5	36.3	2.3	0.2	3.9
石灰石粉	45.92	10.89	1.37	2.41	1.63	0.26	36.58

表2 粉煤灰和石灰石粉物理力学性能表

粉煤灰品种及等级	密度 /g·cm ⁻³	需水量比 /%	28 d 抗压强度比 /%	比表面积 /m ² ·kg ⁻¹
Ⅱ级粉煤灰	2.22	94	76	350
石灰石粉	2.73	98	64	530

表3 混凝土配合比表

设计标号	水胶比	砂率	用水量 /kg	水泥 /kg	粉煤灰 /%	石粉 /%	坍落度 /cm	含气量 /%
C ₉₀ 15W4F100	0.52	23	106	143	12	18	4.2	4.7

表4 出机口混凝土性能表

设计标号	水胶比	90 d 强度 /MPa	90 d 抗渗等级	90 d 抗冻等级
C ₉₀ 15W4F100	0.52	25.5	> W8	> F100

3 试验结果及分析

混凝土微观孔结构是混凝土微观结构的重要组成部分,其对混凝土材料的抗渗性能、抗冻性能、力学性能等宏观物理性能具有重要的影响。

笔者对混凝土芯样分别进行了扫描电镜(SEM)测试、X射线衍射分析(XRD)测试、压汞法孔结构测试和气泡参数测试。为了比较石灰石粉混凝土与粉煤灰混凝土微观结构的差异,选择了一个室内成型养护的全掺粉煤灰混凝土(编号D)作为对比样。

3.1 SEM 测试

在四组混凝土试件中各取砂浆小试块进行

表5 混凝土芯样物理力学性能表

编号	取样部位	高程	龄期 /d	密度 /g·cm ⁻³		吸水率 /%	抗压强度 /MPa	弹性模量 /GPa
				烘干	饱水			
A	X 坝段	EL3 269.5~EL3 272.5	732	2.49	2.51	1.16	37.5	27.82
B	Y 坝段	EL3 268~EL3 271	741	2.51	2.53	1.41	33.9	27.40
C	Z 坝段	EL3 271.0~EL3 274.0	712	2.41	2.44	1.27	38.4	28.03

扫描电镜测试,试样SEM图片见图2。由图2可以看出:试样A和C中已看不到明显的粉煤灰和石灰石粉颗粒,水化程度较高;试样B有些泛白,可能是未水化的石灰石粉;试样D中粉煤灰明显已发生水化,其表面覆盖了水化产物Ca(OH)₂晶体,已由圆滑的球形变为棱角状。总体来看,四个

试样表观形貌均较为致密,不存在明显的孔隙。

3.2 XRD 测试

X射线衍射分析(XRD)通过对混凝土进行X射线衍射分析其衍射图谱,获得混凝土的成分、内部原子或分子的结构等信息。

在四组混凝土试件中各取砂浆小试块进行

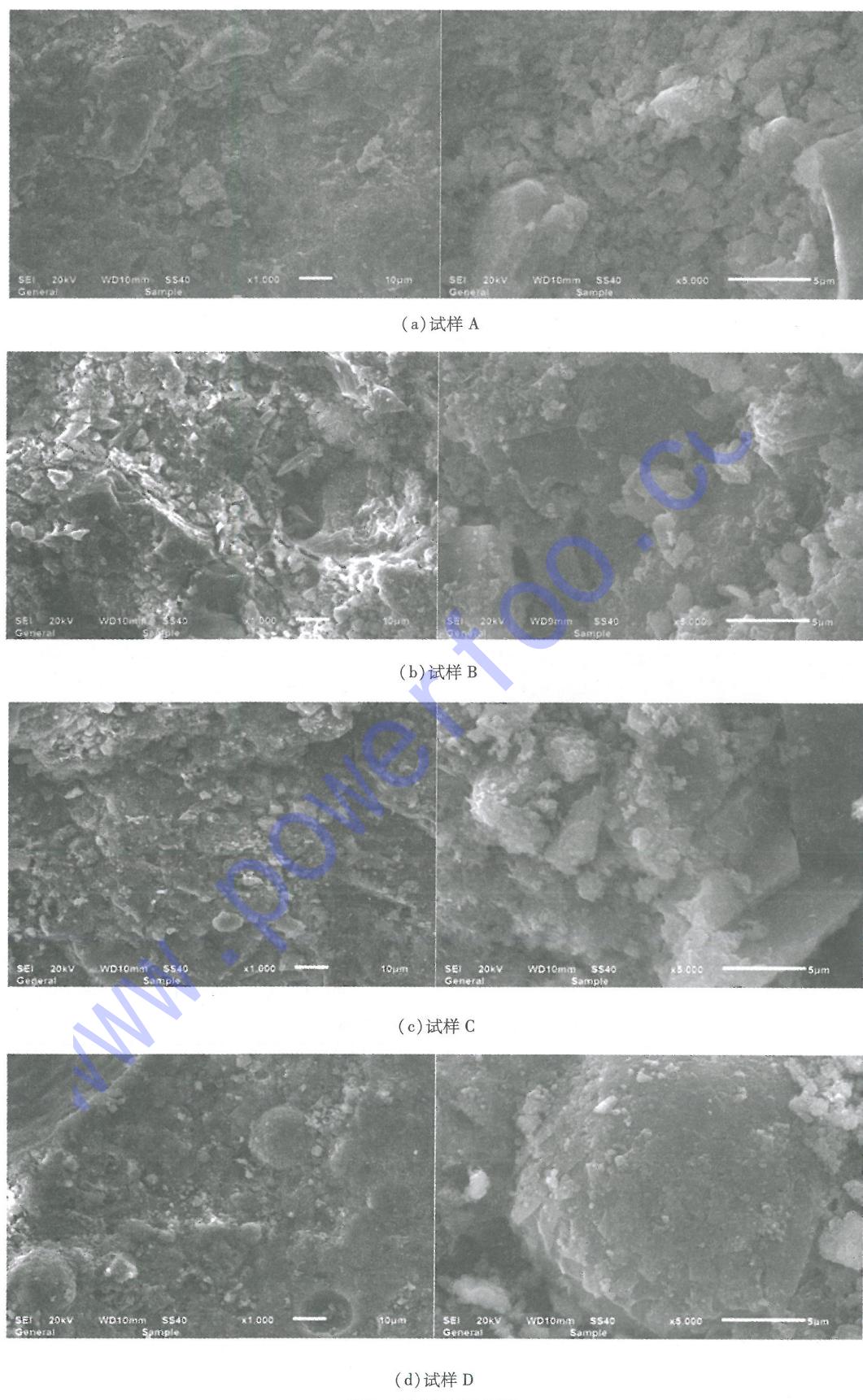


图2 试样SEM图像

XRD 测试,试样 XRD 图谱见图 3。

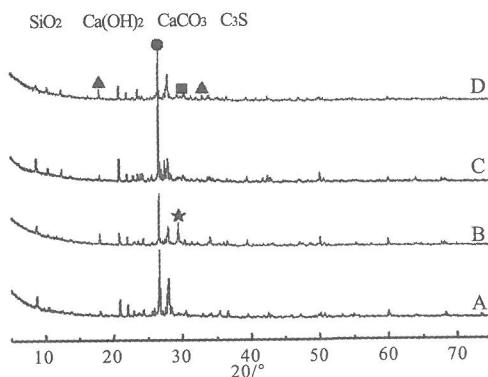


图 3 混凝土试样 XRD 图谱

由图 3 可以看出:XRD 图谱中主要存在 SiO_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 两种晶体。因为所测试的试样取自混凝土样品中的砂浆,砂的含量高,因此,在每

个试样中均存在较为明显的 SiO_2 晶体的衍射峰。D 试样中 XRD 图谱存在 C_3S ,为未水化的水泥矿物;B 试样 XRD 图谱中存在一个较为明显的 CaCO_3 晶体衍射峰,结合 SEM 观测结果看,笔者认为其是未水化的石灰石粉;A 和 C 中没有明显的 CaCO_3 晶体衍射峰,说明石灰石粉可能已发生了水化。

3.3 压汞法孔结构测试

混凝土微观孔结构是混凝土微观结构的重要组成部分,其对混凝土材料的抗渗性能、抗冻性能、力学性能等宏观物理性能具有重要的影响。一般而言,混凝土孔隙的重要参数有:(1)累计孔隙体积;(2)最可几孔径;(3)阈值孔径。在四组混凝土试件中各取砂浆小试块进行压汞法孔结构测试,试件孔径分布微分和累计曲线见图 4。

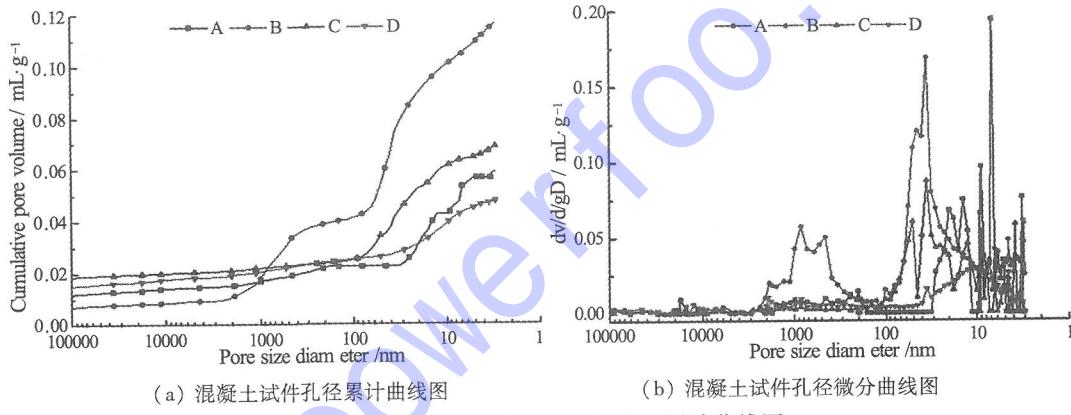


图 4 混凝土试件孔径分布微分和累计曲线图

(1) 孔隙率:微分曲线与横轴包纳的面积表示总孔隙面积,其面积越大,试件的孔隙总体积越大。从图 4(a)可以看出:试样 A、C 和 D 总孔隙率接近,B 孔隙率相对较大。

(2) 最可几孔径:为出现概率最高的孔径。由图 4(b)可以看出:四种试样的最可几孔径均小于 100 nm,其中试样 A 和 D 的最可几孔径小于 10 nm。据最可几孔径的大小,混凝土中的孔一般可以分为凝胶孔(< 10 nm)、过渡孔($10 \sim 100$ nm)、大毛细孔($100 \sim 1000$ nm)。其中凝胶孔为无害孔,过渡孔对混凝土体积的稳定性具有重要影响,对混凝土耐久性影响较小,为少害孔;而大毛细孔对混凝土耐久性有重要影响,应尽量减少。从测试结果看,上述混凝土试样的孔隙均以无害孔和少害孔为主,孔隙较细,其中试样 B 的大毛

细孔相对较多。

(3) 阈值孔隙:压入汞体积开始急剧增加时对应的孔径反映了混凝土中孔隙的连通性和渗透路径的曲折性,阈值孔隙越大,表明其连通性越好,反之则差。四种试样阈值孔隙均小于 100 nm,表明上述试样均以小孔隙为主,孔隙的连通性较差。

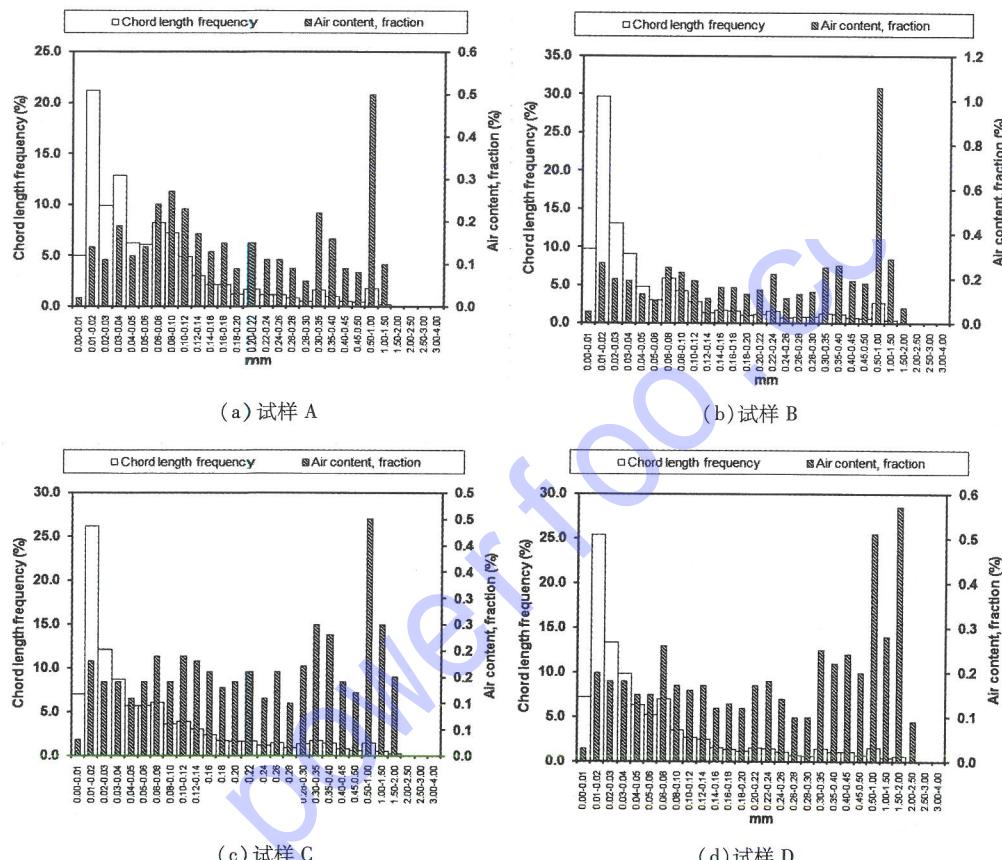
3.4 气泡参数测试

RapidAir 型硬化混凝土气孔结构分析仪是由 Concrete Experts International 公司研发的,是以人工显微镜直线导线法为基础,融合高倍摄像头自动扫描系统与图像分析软件二合一的全自动仪。笔者基于 RapidAir 测试技术测试了不同混凝土的气泡参数,测试结果见图 5 和表 6。由试验结果可以看出:粉煤灰混凝土中的直径 1.5 ~ 2 mm

的气泡数量明显高于掺石灰石粉混凝土,因而其平均孔径要略大于掺石粉混凝土,总体而言,二者气泡参数比较接近。

混凝土抗冻性能与硬化混凝土含气量、气泡间距系数和平均气泡径等参数密切相关。在一定含气量下混凝土的抗冻性取决于气泡的间距系数和数量,气泡间距越小、气泡个数越多,混凝土抗

冻性就越好。ACI201.2R(混凝土耐久性导则)指出:抗冻性良好的混凝土,其气泡间距系数应小于0.2 mm。美国学者T. C. Powers指出:当气泡间距系数小于0.2 mm时,混凝土具有较好的抗冻性,抗冻等级可以达到F300以上。由气泡参数测试结果可以看到:上述混凝土试样的气泡间距系数均未超过0.15 mm,小于0.2 mm的临界值。



者的接缝处用环氧树脂进行封闭处理。试验结果见表7。

表7 混凝土芯样抗渗性试验结果表

编号	标号	渗透系数 / cm · h ⁻¹	抗渗等级
A		8.4×10^{-7}	> W30
B	C ₉₀ 15W4F100	4.3×10^{-6}	> W12
C		1.04×10^{-7}	> W30

由试验结果可以看出:芯样B的抗渗等级达到W12,芯样A和C的抗渗等级超过W30。芯样B的渗透系数略低,这是由于其孔隙率较高、大孔隙数量较多的缘故,测试结果与微观分析一致。刘数华^[4]研究发现:石灰石粉在水化早期(28 d)不参与水化反应,在水化后期(180 d)逐渐水化。由于石灰石粉比表面积($530 \text{ m}^2/\text{kg}$)比粉煤灰($350 \text{ m}^2/\text{kg}$)和水泥($300 \text{ m}^2/\text{kg}$ 左右)大,颗粒较

细,早期的填充效应明显,从而使水泥石孔径细化,而后期逐渐水化,阻断了毛细孔的连通性,因此,掺石灰石粉混凝土表现出很强的抗渗透能力。

3.5.2 抗冻性能

同样,由于芯样尺寸原因,抗冻试验采用 $\varphi 150 \times 300 \text{ mm}$ 非标准试件,混凝土芯样抗冻试验结果见表8。

由试验结果可以看出:混凝土芯样抗冻等级

表8 混凝土芯样抗冻试验结果表

编号	标号	相对动弹模 / %						抗冻等级
		25	50	75	100	125	150	
A		95	92.8	90.9	87.7	85.3	79.2	F150
B	C ₉₀ 15W4F100	92.2	89.3	87.7	82.7	80.3	76.4	F150
		85	78.7	78.7	76.1	73.7	68.9	F150

达到F150以上,其中芯样A和B残余动弹模量在75%以上。需要说明的是:芯样在取样、加工时不可避免地会对试件表面和端面原有气泡结构有所破坏,对其冻融测试结果有所影响。另外,芯样测试时,其已在实际工程冻融环境中服役2 a时间,因此,该结果可以说明其具有较强的抗冻融能力。

4 结论

掺石灰石粉混凝土在矿物组成和微观结构方面与粉煤灰混凝土并无明显区别,其水泥石结构、孔隙结构、气泡参数与粉煤灰混凝土比较接近;芯样的宏观测试结果也显示出其具有良好的抗冻和抗渗性能,表明掺石灰石粉混凝土具有良好的长

期耐久性。但由于试验试件采用的是石灰石粉与粉煤灰复掺方案,因此,对于全掺石灰石粉混凝土在实际工程中的长期性能仍需进一步研究。

参考文献:

- [1] 陈剑雄,崔洪涛,陈寒斌,等.掺入超细石灰石粉的混凝土性能研究[J].施工技术,2004,33(4):39~41.
- [2] 刘数华.石灰石粉对复合胶凝材料水化特性的影响[J].建筑材料学报,2010,13(2):218~221.

作者简介:

王毅(1988-),男,河南邓州人,工程师,硕士,从事水工混凝土材料研究;
冉璟(1981-),女,四川成都人,工程师,硕士,从事水工混凝土材料研究。

(责任编辑:李燕辉)

我国新开工四个抽水蓄能电站

国家电网公司近日宣布,辽宁清原、江苏句容、福建厦门、新疆阜康四个抽水蓄能电站工程开工,其总投资375亿元,总装机容量575万千瓦,计划于2024年全部竣工投产。其中,辽宁清原抽水蓄能电站位于抚顺清原满族自治县,装机容量180万千瓦,投资约109亿元;江苏句容站位于句容市,装机容量135万千瓦,投资约96亿元;福建厦门站位于厦门市同安区,装机容量140万千瓦,投资约86亿元;新疆阜康站位于昌吉回族自治州阜康市,装机容量120万千瓦,投资约84亿元。国电公司高度重视抽水蓄能电站发展并超前规划布局,仅2015年以来就开工建设了11座抽水蓄能电站,在运、在建规模分别达到1 849万千瓦、2 243万千瓦。今年前11个月,在运抽蓄电站综合利用小时数同比翻了一番,充分发挥了调结构、促发展、保安全的积极作用。目前,辽宁、新疆等地区电源结构以火电机组为主,系统调峰主要依靠燃煤火电,灵活电源比例严重偏低;而江苏、福建水电丰枯出力悬殊,在枯水期系统调节能力较为紧张。因此,在这些地区建设抽水蓄能电站,可有效提高系统调峰能力,特别是能化解辽宁、新疆风电、太阳能消纳难题,为当地大力发展新能源提供有利条件。测算显示,建设清原、句容、厦门、阜康四个抽蓄电站,将拉动经济增长170亿元,增加电工装备制造业产值208亿元。工程投运后,每年创造利税约6.4亿元。“十三五”期间,国家电网公司规划开工29座抽蓄电站,总投资超过2 000亿元。