

李 康,刘娟红,卞立波. 复合胶凝材料井壁高强混凝土的性能与水化机理[J]. 煤炭学报, 2015, 40(S2): 353-358. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2015.0910

Li Kang, Liu Juanhong, Bian Libo. Properties and hydration mechanism of composite binder used in high strength shaft concrete[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(S2): 353-358. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2015.0910

复合胶凝材料井壁高强混凝土的性能与水化机理

李 康,刘娟红,卞立波

(北京科技大学 土木与环境工程学院,北京 100083)

摘 要:对于冻结法施工的高强井壁大体积混凝土,内壁的中心温度可达 80 °C,而井筒外壁内侧的温度在 10 °C 左右,这种温度的差异必然导致井壁混凝土开裂,导致耐久性下降。针对这些问题,研究了适于井壁高强混凝土用复合胶凝材料的水化特征及其对 C70 混凝土性能的影响。结果表明:复合胶凝材料的总水化热是井壁混凝土用常规胶凝材料水化热的一半;从 28 d 到 180 d,复合胶凝材料配制的 C70 混凝土抗压强度持续增长 14.8%,且孔隙率低,有害孔减少,混凝土具有很好的抗裂性;XRD 和 SEM 试验表明,复合胶凝材料配制的 C70 混凝土水化 180 d 后无 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体存在,主要水化产物为致密的 III 型 C-S-H 凝胶。

关键词:复合胶凝材料;井壁高强混凝土;水化热;裂缝控制;水化机理

中图分类号:TD265 文献标志码:A 文章编号:0253-9993(2015)S2-0353-06

Properties and hydration mechanism of composite binder used in high strength shaft concrete

LI Kang, LIU Juan-hong, BIAN Li-bo

(College of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: For high-strength large volume shaft concrete, its center temperature of inner shaft can be up to 80 °C, while the inside of outer shaft is around 10 °C. This will inevitably lead to concrete cracking and durability reduction. To solve these problems, the hydration characteristics of composite binder applied to high strength shaft concrete and its effect on the properties of C70 concrete are investigated. The results show that the total hydration heat of the composite binder is one half of the conventional cementitious material. The compressive strength of C70 concrete with composite binder continuously grow by 14.8% from 28 d to 180 d. Its porosity is low, and its harmful pore reduces. The concrete has good crack resistance. XRD and SEM tests show that C70 concrete with composite binder is without $\text{Ca}(\text{OH})_2$ crystal after hydrating for 180 d, and the main hydration product is a dense type III C-S-H gel.

Key words: composite binder; high strength shaft concrete; hydration heat; crack controlling; hydration mechanism

近年来,随着深层煤炭及各种矿体的开发,井筒深度不断加大,井壁混凝土厚度和强度等级逐渐增加。且我国资源开发的重点已经逐渐转向西部地区,由于白垩系、侏罗系等地层无明显的隔水层,为确保

井筒安全顺利施工,不少井筒采用一次冻全深的方法,将冻结深度延长到井筒底部 10 m 左右,对表土层和基岩一起冻结^[1-6]。

在冻结井筒施工期间,现浇高强大体积混凝土内

壁的中心温度可达 80 ℃ 以上,而井筒外壁内侧的温度在 10 ℃ 左右。这种温度的差异必然会在内壁中引起自生温度应力和约束温度应力,导致井壁混凝土开裂,使井壁混凝土的抗渗性能的降低。另一方面,许多矿井位于地下水丰富、且又富含氯离子和硫酸根离子等侵蚀性介质的区域,尤其在我国的内蒙古、宁夏等西部区域。该地区的地下水中富含 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子。温度裂缝的产生改变了周围侵蚀介质特别是氯离子在混凝土内部传输的边界条件,各种有害离子沿着裂缝很容易侵入到混凝土内部,加剧井筒混凝土结构的损伤和劣化^[7-8]。混凝土井壁的这种损伤过程是一种不可逆的劣化过程,损伤扩展使材料内不断产生新的裂缝,新的裂缝又不断有有害离子的侵入。如此循环往复,导致井壁服役寿命大大缩短。不少文献中也有关于温度应力的实测和分析^[9-13],但对高强度大体积井壁混凝土水化热的控制方面鲜有报导。笔者研究了适于井壁高强混凝土用复合胶凝材料的水化特征及其对井壁 C70 混凝土性能的影响,并对其机理进行了探讨。

1 试 验

1.1 原材料

水泥:冀东盾石 P·O52.5 水泥。

水泥熟料:北京金隅水泥厂生产的 P·O42.5 水泥熟料, SO_3 含量 0.90%,粉磨并控制其比表面积为 $(310 \pm 10) \text{ m}^2/\text{kg}$ 。

粉煤灰: I 级,比表面积为 $409 \text{ m}^2/\text{kg}$,密度 2.2 g/cm^3 ,需水量比为 94%, SO_3 含量 0.74%。

矿粉: S95 级,比表面积为 $470 \text{ m}^2/\text{kg}$,密度 2.95 g/cm^3 , SO_3 含量 2.38%。

石膏:天然二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), SO_3 含量为 46%。

石灰石粉:比表面积为 $456 \text{ m}^2/\text{kg}$,密度为 2.81 g/cm^3 , SO_3 含量 2.38%。

粗骨料:石子采用两级配,其中大石子(10~25 cm):小石子(5~10 cm)=6:4。

细骨料:天然河砂,细度模数为 2.9,属于 III 区中砂。

外加剂:聚羧酸高性能减水剂,含固量为 15%。

1.2 试验方法

水化放热速率以及放热量采用德国 Toni Technik Differential Calorimeter 水化热测试仪测定,水胶比为 0.5,水化温度为 25 ℃,测试时间为 72 h。

力学性能试验按 GB/T 50081—2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》进行,抗裂性能试验采用圆环法进行。

混凝土试样养护至规定龄期后,取出采用无水酒精浸泡终止水化。真空干燥后用扫描电镜观察样品表面形貌并用能谱仪进行元素分析;将试件研磨成粉状,采用 D/Max-RB 旋转阳极 X 射线衍射仪对水化产物进行分析;采用德国耐驰 STA-409EP 型综合分析仪进行热分析,升温速度 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,气氛为氮气,样品质量约 100 mg,试验温度从室内温度上升到 $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3 井壁高强混凝土用复合胶凝材料组成及 C70 混凝土配合比

表 1 为 C70 混凝土配合比。

表 1 C70 混凝土配合比

Table 1 C70 concrete mix proportion

kg/m^3

编号	复合胶凝材料	P·O52.5 水泥	井筒专用外加剂	砂子	石子	水	聚羧酸高性能减水剂
S1	550	—	—	565	1 116	145	8.4
N	—	440	66	696	1 136	132	—
K1	—	420	67	697	1 139	125	—
K2	—	430	67	654	1 114	135	—

编号 S1 为井壁高强混凝土用复合胶凝材料配制的 C70 混凝土,复合胶凝材料的组成如下: P·O42.5 水泥熟料:矿渣粉:粉煤灰:石灰石粉 = 50: 20: 18: 12,天然二水石膏的掺量是按 SO_3 占总胶凝材料 3.5% 计算,性能调节剂按胶凝材料的 1.53% 添加。

编号 K1, K2 为 2 个已建成的工程项目所采用的 C70 混凝土配比。

编号 N 为内蒙某在建矿井所用 C70 等级混凝土

的配比,在本文中作为试验对照组。

编号 S1 及 N 组试块的制备及后续试验的进行,均在相同的实验室条件下完成。

2 试验结果及分析

2.1 水化放热

图 1 2 分别为复合胶凝材料、P·O52.5 水泥辅以井筒专用外加剂作用下的水化放热速率曲线和总

放热量曲线。可以看出,井壁高强混凝土用 4 组分复合胶凝材料的水化放热曲线与 C70 井壁混凝土用常规胶凝材料有显著不同。

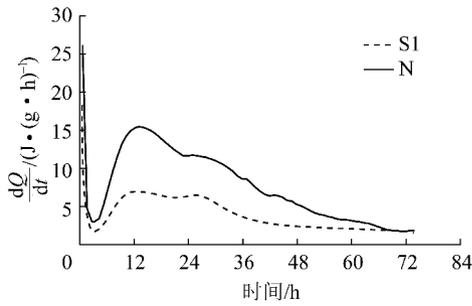


图 1 试样 S1 和 N 的水化放热速率

Fig. 1 Hydration exothermic rate of samples S1 and N

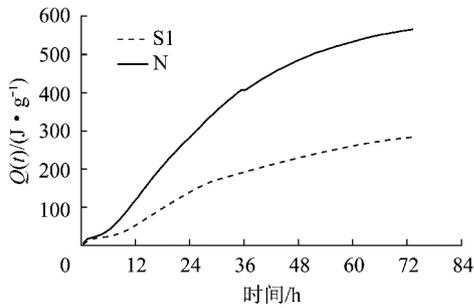


图 2 试样 S1 和 N 的总放热量

Fig. 2 Total heat release of samples S1 and N

复合胶凝材料的水化放热曲线有以下特点:第 1 个放热峰最高峰值从 C70 井壁混凝土用常规胶凝材料的 26.23 J/(g·h) 降低到 18.13 J/(g·h);第 2 个放热峰变宽,最高峰值大大降低;且第 2 个放热峰由水泥熟料和矿物掺合料的水化的 2 个小峰组成,第 1 个小峰为水泥熟料进入水化加速期引起,第 2 个小峰

则是因为矿物掺合料的水化造成,也可以说,在 24 h 以后,由于水泥熟料的水化体系具备一定的碱度,粉煤灰等掺合料的火山灰反应开始发生,消耗体系中的 Ca(OH)₂。可以看出:大量的矿渣粉、粉煤灰、石灰石粉等矿物掺合料的掺入,对其水化过程的影响不仅体现在放热速率上,而且还体现在总放热量上。图 2 显示,复合胶凝材料的总水化热从 C70 井壁混凝土用常规胶凝材料的 567 J/g 降低到 283 J/g,总水化热降低了 1 倍。

2.2 混凝土性能和各龄期强度

表 2 分别列出了 2 种 C70 混凝土的坍落度、扩展度以及各龄期的抗压强度。可以看出:复合胶凝材料配制的 C70 混凝土 7 d 抗压强度略低于内蒙某在建矿井用 C70 混凝土强度;但从 28 d 到 180 d,复合胶凝材料配制的 C70 混凝土抗压强度持续增长 14.8%;而内蒙某在建矿井配制的 C70 混凝土自 28 d 起到 180 d 抗压强度偏低,强度无增长且有倒缩趋势。分析原因:①目前的 P·O52.5 水泥比表面积较大,水化速度较快,28 d 基本水化完成;而复合胶凝材料采用熟料粗磨、掺合料细磨,熟料的比表面积相对较小,虽然前期强度发展较慢,但 28 d 后熟料继续水化,使其具有持续增长强度的动力。②随着水化龄期增加,矿渣、粉煤灰的二次水化反应逐渐增多的水化产物相互交错形成较密实的硬化体,且多元矿物掺合料复合具有叠加效应。

2.3 混凝土的孔结构

对标准养护 180 d 的两组 C70 混凝土试件的孔隙率、总孔隙面积、平均孔径和孔径分布等进行压汞测试,结果见表 3。

表 2 C70 混凝土的坍落度、扩展度以及各龄期的抗压强度

Table 2 Slumps extended degree and compressive strength at different ages of C70 concrete

编号	坍落度/mm	扩展度/mm	抗压强度/MPa				
			7 d	28 d	60 d	90 d	180 d
S1	230	680	53.9	76.3	81.8	84.2	87.6
N	220	650	57.1	73.5	72.4	70.5	72.8

表 3 混凝土压汞试验数据

Table 3 Concrete mercury injection test data

编号	总孔面积/ (m ² ·g ⁻¹)	最可几孔径 (area)/nm	平均孔径 (4V/A)/nm	孔隙率/ %	孔径分布/%			
					<20 nm	20~50 nm	50~200 nm	>200 nm
S1	7.53	7.2	23.5	10.51	26	29	25	20
N	10.85	15.3	36.7	13.82	18	26	21	35

由表 3 可见,相对于目前 P·O52.5 水泥和井筒专用外加剂配制的 C70 井壁混凝土而言,采用复合胶凝材料制备的混凝土,其孔隙率、总孔隙面积、平均孔径和中值孔径都相对较小,说明采用复合胶凝材料制备的 C70 混凝土具有较高密实度;孔径主要集中在 50 nm 以下,该孔径大多数的孔隙都为少害孔或无害孔;大于 200 nm 的孔隙明显减少,而该孔径为多害孔,对材料耐久性会造成较大影响。由此可见,复合胶凝材料细化了高强井壁混凝土的孔隙,减少了混凝土内部的缺陷,这对井壁混凝土的性能,特别是耐久性的提高具有重要意义。

2.4 C70 混凝土圆环抗裂试验及分析

按表 1 配合比制好的抗裂环装置放在标准养护室内养护 24 h,拆模后放置于室外自然环境中(室外温度约 35 ℃),将此时计为第 0 小时,然后观察其表面裂缝的发展情况。2 组环形试块开裂时间和裂缝宽度见表 4。

表 4 C70 混凝土开裂试验结果

Table 4 Cracking test results of C70 concrete

编号	T_1 /h	K_1 /mm	T_2 /h	K_2 /mm
S1	77	1.06	78	细微
N	52	1.9	58	1.4

注: T_1 、 T_2 分别表示第 1、2 条裂缝出现时间; K_1 、 K_2 分别表示第 1、2 条裂缝宽度。

可以看出:井壁高强混凝土用复合胶凝材料,由于水泥熟料用量少、比表面积小,掺入了大量的矿物掺合料,配制的 C70 混凝土抗裂性好;而采用 P·O52.5 水泥和井筒专用外加剂配制的 C70 井壁混凝土,开裂时间明显提前,且裂缝宽度也宽于前者。这是由于比表面积较小的粗水泥熟料颗粒初期水化速度较慢,水化热低、收缩小,且未水化水泥颗粒能稳定凝胶,起了阻裂剂的作用,提高了混凝土的抗裂性能;而“高细度、高 C_3S 含量、高等级”的 P·O52.5 水泥,则会引起水泥的早期水化反应加速,使徐变松弛能力下降,弹性模量增加,收缩大大增加。

2.5 水化产物及形貌

图 3 为试样 N 水化 180 d 后的 XRD 谱,可知 P·O52.5 水泥和井筒专用外加剂配制的 C70 混凝土水化 180 d 的主要衍射峰是 $Ca(OH)_2$ 、在磨细过程中碳化产生的 $CaCO_3$ 和混凝土中砂粒 SiO_2 。

图 4 为试样 N 标准养护 180 d 的 SEM 及 EDS 图,根据 SEM 图和“1”点的能谱,可以看到结构疏松,并有大量的片状 $Ca(OH)_2$ 和 I 型纤维状 C-S-H 凝胶。这些片状 $Ca(OH)_2$ 晶体与周围水化物结合很

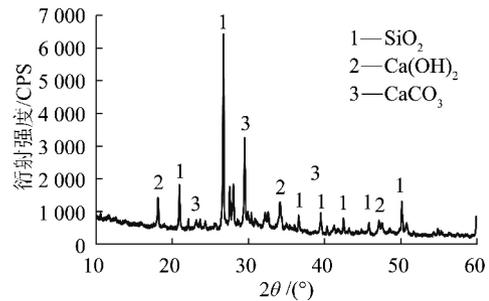
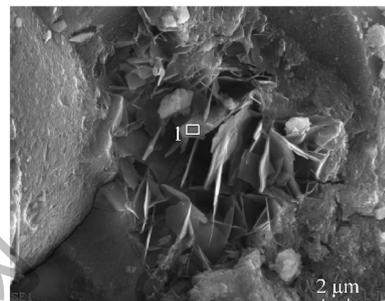
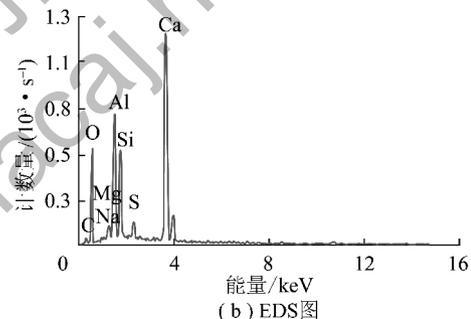


图 3 试样 N 水化 180 d 后的 XRD

Fig. 3 XRD of sample N hydrated for 180 d



(a) SEM图



(b) EDS图

图 4 试样 N 标准养护 180 d 的 SEM 及 EDS 图

Fig. 4 SEM and EDS of specimens N cured standardly for 180 d

弱,在外力特别是拉应力下,容易形成裂缝,成为外界有害侵入的通道。

图 5 为试样 S1 水化 180 d 后的 XRD 谱,用复合胶凝材料配制的 C70 混凝土水化 180 d 后无 $Ca(OH)_2$ 衍射峰,主要物质是组成复合胶凝材料的石灰石中的 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 以及加入的石膏;180 d 的水化产物中可以观察到单碳水化铝酸钙($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$)的衍射峰,这说明石灰石粉随着水化龄期的延长,后期(180 d)逐步参与水化反应。图 6 为试样 S1 标准养护 180 d 的 SEM 图,当龄期为 180 d 时,在 10 000 倍电镜下显示,反应产物结构非常密实,分布均匀,主要由一些不规则状的扁平粒子紧密堆积在一起,其形貌接近于 III 型 C-S-H 凝胶,这些不规则粒子排列成致密的石状体;在孔洞中可见到少量的 I 型 C-S-H 凝胶体,看不到明显的 $Ca(OH)_2$ 晶体。能谱图也验证了点 2 处针棒状水

化产物并非常见的钙矾石,而是形状与之极为相似的单碳水化铝酸钙。

复合胶凝材料细化硬化体结构的原因是: ① 熟料和掺合料组成的四元胶凝体系改善了胶材颗粒的粒径分布,系统堆积更为紧密、合理,使得水泥石(包括基体和界面过渡区)的结构比较致密,从而使得 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 没有足够的空间生长; ② 矿物掺合料尤其是矿渣粉和粉煤灰的高火山灰活性使得熟料水化生产的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 被部分消耗,使得浆体的强度薄弱环节减少,促使结构更加耐久和稳定。

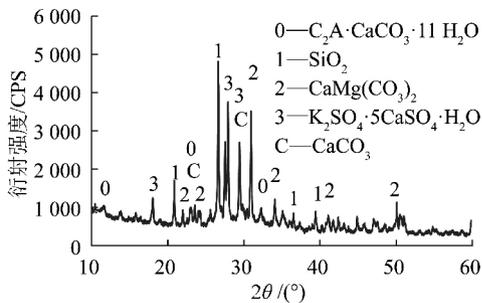
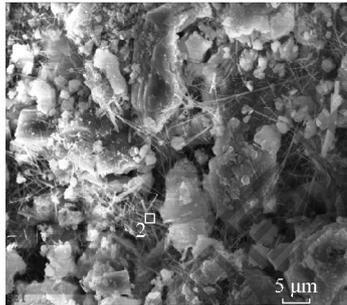
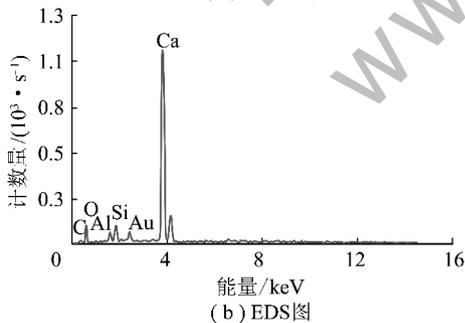


图 5 试样 S1 水化 180 d 后的 XRD

Fig. 5 XRD of sample S1 hydrated for 180 d



(a) SEM图



(b) EDS图

图 6 试样 S1 标准养护 180 d 的 SEM 及 EDS 图

Fig. 6 SEM and EDS of specimens S1 cured standardly for 180 d

3 结 论

(1) 适于井壁高强混凝土用复合胶凝材料水化放热曲线的第一个放热峰值,由 C70 井壁混凝土用常规胶凝材料的 $26.23 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 降低到 $18.13 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{h})$; 总水化热从 $567 \text{ J}/\text{g}$ 降低到 $283 \text{ J}/\text{g}$, 水化热降

低了一倍。

(2) 从 28 d 到 180 d,复合胶凝材料配制的 C70 混凝土抗压强度持续增长 14.8% ,而在建矿井高水泥高强混凝土对比组的长期强度不再增长。

(3) 复合胶凝材料制备的 C70 混凝土孔隙率低,有害孔减少,且具有很好的抗裂性。

(4) XRD 和 SEM 试验表明,复合胶凝材料配制的 C70 混凝土具有较高密实度,内部的缺陷大大减少,水化 180 d 后无 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体存在,主要水化产物是 III 型 C-S-H 凝胶。

(5) 复合胶凝材料制备的 C70 混凝土 180 d 的水化产物中可以观察到单碳水化铝酸钙($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$)的衍射峰,这说明石灰石粉随着水化龄期的延长,后期(180 d)逐步参与水化反应。

参考文献:

[1] 张 驰,杨维好,杨志江,等. 深厚含水基岩区立井外壁冻结压力的实测与分析[J]. 煤炭学报 2012 37(1): 33-38.
Zhang Chi, Yang Weihao, Yang Zhijiang, et al. In-situ measurement and analysis of freezing pressure of outer shaft lining in deep aqueous bed rock [J]. Journal of China Coal Society 2012 37(1): 33-38.

[2] 姚直书,程 桦,荣传新. 西部地区深基岩冻结井筒井壁结构设计优化[J]. 煤炭学报 2010 35(5): 760-764.
Yao Zhishu, Cheng Hua, Rong Chuanxin. Shaft structural design and optimization of deep freezing bedrock shaft in west area [J]. Journal of China Coal Society 2010 35(5): 760-764.

[3] 周晓敏,贺震平,纪洪广. 高水压下基岩冻结壁设计方法[J]. 煤炭学报 2011 36(12): 2121-2126.
Zhou Xiaomin, He Zhenping, Ji Hongguang. Design method of freezing rock wall under high water pressure [J]. Journal of China Coal Society 2011 36(12): 2121-2126.

[4] 王 涛,岳丰田,姜耀东,等. 井筒冻结壁强制解冻技术的研究与实践[J]. 煤炭学报 2010 35(6): 918-922.
Wang Tao, Yue Fengtian, Jiang Yaodong, et al. Research and practice on forced thaw technology applied to frozen wall of mineshaft [J]. Journal of China Coal Society 2010 35(6): 918-922.

[5] 刘娟红,陈志敏,纪洪广. 基于早龄期荷载及负温耦合作用下的仿钢纤维井壁混凝土性能的研究[J]. 煤炭学报 2013 38(12): 2140-2145.
Liu Juanhong, Chen Zhimin, Ji Hongguang. Study of the performance of shaft concrete mixed with imitation steel fiber under the coupling of early age load and negative temperature [J]. Journal of China Coal Society 2013 38(12): 2140-2145.

[6] 刘娟红,王祖琦,纪洪广. 早龄期冻结土压力与负温耦合作用的井壁混凝土性能[J]. 北京科技大学学报 2014 36(8): 1000-1006.
Liu Juanhong, Wang Zuqi, Ji Hongguang. Performance of shaft lining concrete under the coupling effect of early-age frozen soil pressure and negative temperature [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing 2014 36(8): 1000-1006.

- [7] 李士彬,孙 伟. 疲劳、碳化和氯盐作用下混凝土劣化的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(11): 1459-1464.
Li Shibing, Sun Wei. Review on deterioration of concrete subjected to coupling effect of fatigue load, carbonation and chlorides[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(11): 1459-1464.
- [8] 邢明亮,关博文,陈拴发,等. 硫酸盐腐蚀与疲劳荷载联合作用下混凝土劣化特性[J]. 建筑材料学报, 2013(2): 249-254.
Xing Mingliang, Guan Bowen, Chen Shuanfa, et al. Deterioration characteristics of concrete under sulfate erosion and fatigue load[J]. Journal of Building Materials, 2013(2): 249-254.
- [9] 刘金龙,陈陆望,王吉利. 考虑温度应力影响的立井井壁强度设计方法[J]. 岩石力学与工程学报, 2011, 30(8): 1557-1563.
Liu Jinlong, Chen Luwang, Wang Jili. Design method for shaft wall strength of coal mine considering influence of temperature stress[J]. Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2011, 30(8): 1557-1563.
- [10] 刘金龙,陈陆望,王吉利. 立井井壁温度应力特征分析[J]. 岩土力学, 2011, 32(8): 2386-2390.
Liu Jinlong, Chen Luwang, Wang Jili. Characteristic analysis of temperature stresses of shaft wall[J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, 32(8): 2386-2390.
- [11] 陈晓祥,杨维好. 新型单层冻结井壁温度场相似模拟研究[J]. 中国矿业大学学报, 2010, 39(2): 201-207.
Chen Xiaoxiang, Yang Weihao. Curing monolayer freezing shaft lining[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2010, 39(2): 201-207.
- [12] 李 林,梁云海,高 伟. 冻结施工内层井壁混凝土温度径向及时间维度的影响研究[J]. 中国煤炭, 2014(10): 53-57.
Li Lin, Liang Yunhai, Gao Wei. On radial position and time effect on temperature of inner shaft lining in freezing construction[J]. China Coal, 2014(10): 53-57.
- [13] 王衍森,黄家会,杨维好,等. 特厚冲积层中冻结井外壁温度实测研究[J]. 中国矿业大学学报, 2006, 35(4): 468-472.
Wang Yansen, Huang Jiahui, Yang Weihao, et al. Temperature measurement of outer shaft wall during freezing sinking in deep alluvium[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2006, 35(4): 468-472.