

过烧 CaO 在水工混凝土中膨胀机理研究

张细和, 郑治

(中国水电顾问集团贵阳勘测设计研究院, 贵州 贵阳 550081)

摘要: CaO 作为混凝土膨胀剂的应用因研究不深入导致工程应用中出现诸多问题, 同时造成了人们对 CaO 类膨胀剂认识上的误区。本文通过调整 CaO 的制备工艺, 制备出合理晶粒大小的过烧 CaO, 从宏观性能及微观结构上进行了试验研究。宏观试验结果表明, 在一定条件下制备的过烧 CaO, 掺入 8%, 在粉煤灰掺量 50% 的水工混凝土中, 其净浆压蒸安定性合格, 配制的水工碾压混凝土各项性能满足要求; 微观研究表明, 大晶粒过烧 CaO 能渐进有序地参与水化反应产生中后期膨胀, 实现碾压混凝土强度与膨胀的协调发展。本研究为过烧 CaO 在水工混凝土中的安全应用提供了理论基础。

关键词: 水工材料; 过烧 CaO; 水工混凝土; 膨胀; 机理研究

中图分类号: TV41; TV42^{*}3 **文献标志码:** B **文章编号:** 1007-0133(2012)03-0059-05

0 引言

CaO 作为混凝土膨胀剂早在 20 世纪 80 年代就得到了使用, 但由于当时的技术条件及研究不够深入, 在工程应用中出现了混凝土早期膨胀大而后期无膨胀, 或几年后发生异常膨胀等现象, 因此其膨胀性能的难以控制使得其应用技术未持续, 而转向了其他品种膨胀剂的开发, 如钙矾石类膨胀剂等。但随着大掺量粉煤灰技术在混凝土中的应用, 粉煤灰消化 CaO 的量较多, 关于水工混凝土中 CaO 与粉煤灰的协调作用机理以及 CaO 的制备工艺等, 目前尚未有系统性的研究和报道, 从而限制了 CaO 在水工混凝土中的大规模应用。

本研究通过过烧 CaO 的制备工艺改进, 得到合理晶粒大小及与粉煤灰协调作用而具有稳定膨胀效果的过烧 CaO, 通过宏观性能及 XRD 衍射、扫描电镜(SEM)和能谱分析等微观测试技术, 对过烧 CaO 在混凝土中的膨胀机理进行了研究和探讨。

1 过烧 CaO 的制备

本试验用过烧 CaO 的制备方法采用纯净的方解石, 在一定的煅烧工艺参数控制下升温至 1 300 ℃, 并在此温度下保温 4 h。煅烧完成后取出, 冷却至室温并磨细, 控制其细度 5% 左右(0.08 mm 方孔筛筛余)。

通过化学分析方法对制备的过烧 CaO 的化学成分进行测试, 结果见表 1。

表 1 过烧 CaO 的化学成分测试结果 %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	烧失量	合计
0.10	0.03	0.03	98.82	0.23	0.06	0.65	99.92

从表 1 可见, 制备出的过烧 CaO 中 CaO 含量高达 98% 以上, 纯度很高, 杂质较少。小烧失量可能是部分 CaO 吸潮后生成的 Ca(OH)₂ 产生的。

2 过烧 CaO 的宏观性能

2.1 过烧 CaO 膨胀剂的性能

按《混凝土膨胀剂》(JC 476—2001)标准中的规定测试项目对过烧 CaO 进行试验, 试验结果见表 2。

表 2 过烧 CaO 膨胀剂的品质鉴定试验结果

项目	掺量/%	限制膨胀率/%			抗压强度/MPa		抗折强度/MPa		养护温度/℃
		水中 7 d	水中 28 d	空气中 28 d	7 d	28 d	7 d	28 d	
标准	—	≥0.025	≤0.10	≥-0.020	≥25	≥45	≥4.5	≥6.5	20±2
过烧 CaO	10	0.037	0.050	0.027	34.1	47.5	5.9	8.2	20±2

表 2 的试验结果表明, 过烧 CaO 的品质鉴定试验结果满足要求。

2.2 压蒸安定性试验

收稿日期: 2012-02-27

作者简介: 张细和(1975—), 男, 江西省高安市人, 高级工程师, 从事水工混凝土材料试验研究工作。

粉煤灰掺量为50%时,不同过烧CaO含量的水泥净浆压蒸安定性试验结果见表3。

表3 掺过烧CaO的净浆压蒸安定性试验结果

试验编号	膨胀剂名称	膨胀剂掺量/%	粉煤灰掺量/%	压蒸膨胀率/%	压蒸后试件描述
1	过烧CaO	6	50	0.031	试件轻微弯曲、无龟裂
2	过烧CaO	8	50	0.048	试件轻微弯曲、无龟裂
3	过烧CaO	10	50	0.062	试件轻微弯曲、无龟裂

表3的试验结果表明,粉煤灰掺量为50%时,不同过烧CaO含量的水泥净浆安定性均符合《水泥压蒸安定性试验方法》(GB/T 750—1992)要求。

以水工碾压混凝土重力坝最常用的C₉₀20二级配和C₉₀15三级配碾压混凝土为例,混凝土配合比如表4所示。

2.3 混凝土的宏观性能

表4 碾压混凝土配合比设计

强度等级	水胶比	用水量/(kg·m ⁻³)	级配	砂率/%	材料用量				外加剂			VC值/s	含气量/%	
					水泥/(kg·m ⁻³)	粉煤灰用量/(kg·m ⁻³)	掺量/%	膨胀剂过烧CaO/%	砂/(kg·m ⁻³)	石子/(kg·m ⁻³)	减水剂/%			引气剂
C ₉₀ 20	0.55	92	二	39	75.3	92.0	55	—	854	1 346	0.85	0.8/万	6.5	3.6
	0.55	95	二	39	77.7	77.7	45	10	850	1 334	0.85	0.8/万	6.1	3.8
C ₉₀ 15	0.60	79	三	32	52.7	79.0	60	—	723	1 548	0.85	0.5/万	6.6	3.3
	0.60	82	三	32	54.7	68.6	50	10	718	1 530	0.85	0.5/万	6.3	3.2

说明:水泥为贵州水泥厂生产的P·O 42.5水泥;粉煤灰为凯里电厂生产的I级粉煤灰;人工砂石粉含量15%,细度模数2.72;膨胀剂为过烧CaO,掺量为内掺10%(等量替代胶凝材料中的粉煤灰)。

试验结果表明,混凝土各项性能均能满足要求。同时,掺过烧CaO膨胀剂后的碾压混凝土绝热温升比基准混凝土高2℃以内,但自生体积变形比基准混凝土高约60×10⁻⁶,远大于2℃温升所抵消的体积膨胀变形。因此,掺过烧CaO膨胀剂后碾压混凝土的抗裂经济性仍较高。

3 过烧CaO微观研究

3.1 试样制备及编号

取水泥50%、粉煤灰50%、过烧CaO 8%,上述物料干混均匀,水化前样品编号k-0;加水制成混凝土试样块,成型后放入30℃的养护箱中(模拟碾压混凝土坝体内部温度),分别养护至龄期7d、14d、28d、60d、90d、180d,水化后样品编号分别k-7, k-14, k-28, k-60, k-90, k-180。

3.2 XRD分析

混凝土水化各龄期的粉晶XRD测试结果详见图1。

根据上述XRD测试结果计算出的过烧CaO混凝土7~180d龄期主要矿物的半定量结果见表5。从表5可以看出:

(1)混凝土空白样中过烧CaO、水泥的硅酸钙(C₃S、C₂S)是主要矿物。

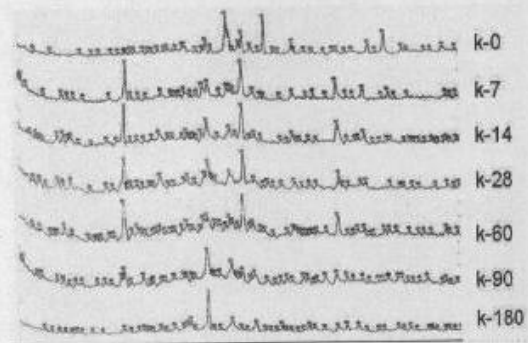


图1 过烧CaO混凝土水化各龄期粉晶XRD测试结果

(2)混凝土养护7d后,主晶相从过烧CaO、硅酸钙转变为Ca(OH)₂,方解石相成为反应后的主晶相,碳酸钙类矿物含量较高。

(3)混凝土养护14d后,CaO进一步反应,含量降低;Ca(OH)₂仍为主晶相,方解石是反应产物的主要矿物,说明Ca(OH)₂正在发生向CaCO₃的相变。

(4)混凝土养护28d后,主晶相仍然是Ca(OH)₂,但含量进一步降低。方解石相进一步升高,说明Ca(OH)₂向CaCO₃的变化仍在进行。

(5)混凝土养护60d后,CaO基本反应完毕,主晶相仍然是Ca(OH)₂,球方解石相出现,方解

表5 过烧CaO混凝土7~180d龄期主要矿物XRD分析半定量结果

样品编号	CaO	Ca(OH) ₂	硅酸钙	MgO	Mg(OH) ₂	方解石	球方解石	白云石	铝酸钙+铝硅酸钙	蒙脱石	伊利石	角闪石	石英	I	K	叶蜡石
K-0	46.63	少	47.63	8.33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K-7	3.94	46.60	8.09	2.18	极少	12.69	—	10.94	—	—	7.65	5.47	2.47	—	—	—
K-14	1.89	40.92	9.70	3.16	<1	17.51	—	2.74	—	4.0	7.38	6.33	6.33	—	—	—
K-28	—	33.60	9.66	—	—	—	1	<1	—	4.83	8.45	7.25	7.73	—	—	—
K-60	<0.5	—	13.70	<1	—	16.52	<1.5	2.1	9.95	4.04	2.45	9.58	5.82	—	—	—
K-90	<1	16.40	18.72	<1	—	31.15	3	2.1	10.29	5.25	4.80	2.54	8.75	—	—	4
K-180	—	—	—	—	—	59.20	7.31	2.76	—	6.14	—	2.76	7.37	6.45	1.41	2.15

石相降低。粉煤灰中的非晶质SiO₂、Al₂O₃与新生的Ca(OH)₂、CaCO₃间的反应已产生结晶过程。CaAl₂O₄、CaAl₂SiO₆等新相已经被XRD检出。

(6) 混凝土养护90d后, Ca(OH)₂含量大为降低, 反应产生的主晶相是方解石、球方解石类的碳酸盐矿物。粉煤灰中非晶质SiO₂、Al₂O₃与新生的Ca(OH)₂、CaCO₃间反应产生CaAl₂O₄、CaAl₂SiO₆等水合硅铝酸盐矿物。黏土类矿物如叶蜡石相开始出现, 说明黏土类矿物的新相也在反应中生成。另外, K-90的XRD图显示非晶质含量高, 可能接近80%, 这虽然对XRD的鉴定带来一定的困难, 但也说明此时钙系混凝土中的SiO₂、Al₂O₃等非晶质与过烧CaO系统中反应生成的新生Ca(OH)₂、CaCO₃相的反应处于高峰期。

(7) 混凝土养护180d后, 整个系统反应生成的矿物主体有3类: 过烧CaO在60d后已通过Ca(OH)₂中间相向主晶相矿物方解石、球方解石类碳酸盐类矿物转化, 同时含有少量的白云石、菱铁矿等; 非晶质类的SiO₂、Al₂O₃与Ca(OH)₂、CaCO₃新生相反应生成硅铝酸盐为主的水合硅铝酸盐; 黏土类矿物如S、I、K、P等。

XRD结果表明: 水泥—粉煤灰—过烧CaO体系不同龄期的整个水化过程以过烧CaO→Ca(OH)₂反应速度最快。随着龄期的增长, Ca(OH)₂与粉煤灰中的非晶质部分和水泥中的Si、Al等成分的化学反应是非常复杂而缓慢的。减缓化学反应的进程可能主要来自粉煤灰中的非晶质成分, 即活性较差的Si和Al, 当然还与反应条件及环境有关。直到180d龄期时, 形成CaAlO₄、CaAl₂SiO₆和其他黏土类矿物含量较少, 而以方解石和球方解石为主晶相。从180d龄期的XRD谱图可以推断, 此时非晶质含量还是较高, 应该说像180d这样的龄期其化学反应的结果也可能是暂时的, 随时间增长的反应还没有停止, 整个体系的相变仍将继续。

3.3 SEM及EDS能谱分析

图2为过烧CaO的SEM形貌。从图2可以看

出CaO的晶粒度分布如下: 大于200μm占4%, 200~180μm占6%, 180~160μm占10%, 160~140μm占12%, 140~120μm占14%, 120~100μm占20%, 100~80μm占16%, 80~60μm占10%, 小于60μm占8%。

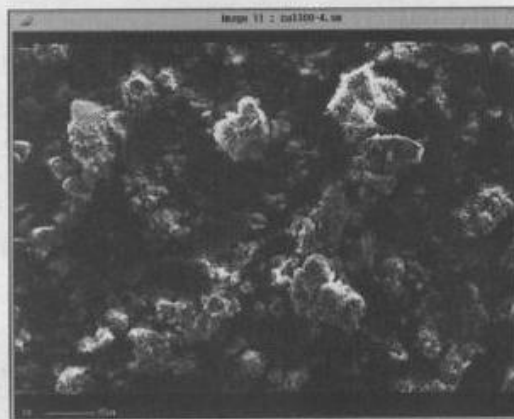


图2 过烧CaO的SEM形貌

分别取水化7d、14d、28d、60d、90d、180d龄期的混凝土的自然断面进行SEM形貌观察, 同时利用电子探针微区成分分析技术对CaO颗粒的中心点、反应边界的EDS能谱分析。混凝土水化各龄期的SEM形貌见图3。

SEM及EDS研究表明: 掺过烧CaO膨胀剂的样品, 在14d龄期时, 未发现二次反应的迹象; 28d龄期时, 部分氧化钙颗粒发育了反应边; 60d龄期时, 二次反应的程度明显增强; 90d龄期时, 氧化钙与粉煤灰、水泥的反应处于高峰期; 至180d龄期时, 氧化钙基本反应完成, 硅酸盐、铝酸盐生成较为明显。

4 过烧CaO膨胀机理分析

上述混凝土体系的宏观力学性能试验、XRD衍射、SEM、EDS的研究结果表明, 水泥—粉煤灰—过烧CaO混凝土体系是一种水工碾压混凝土较

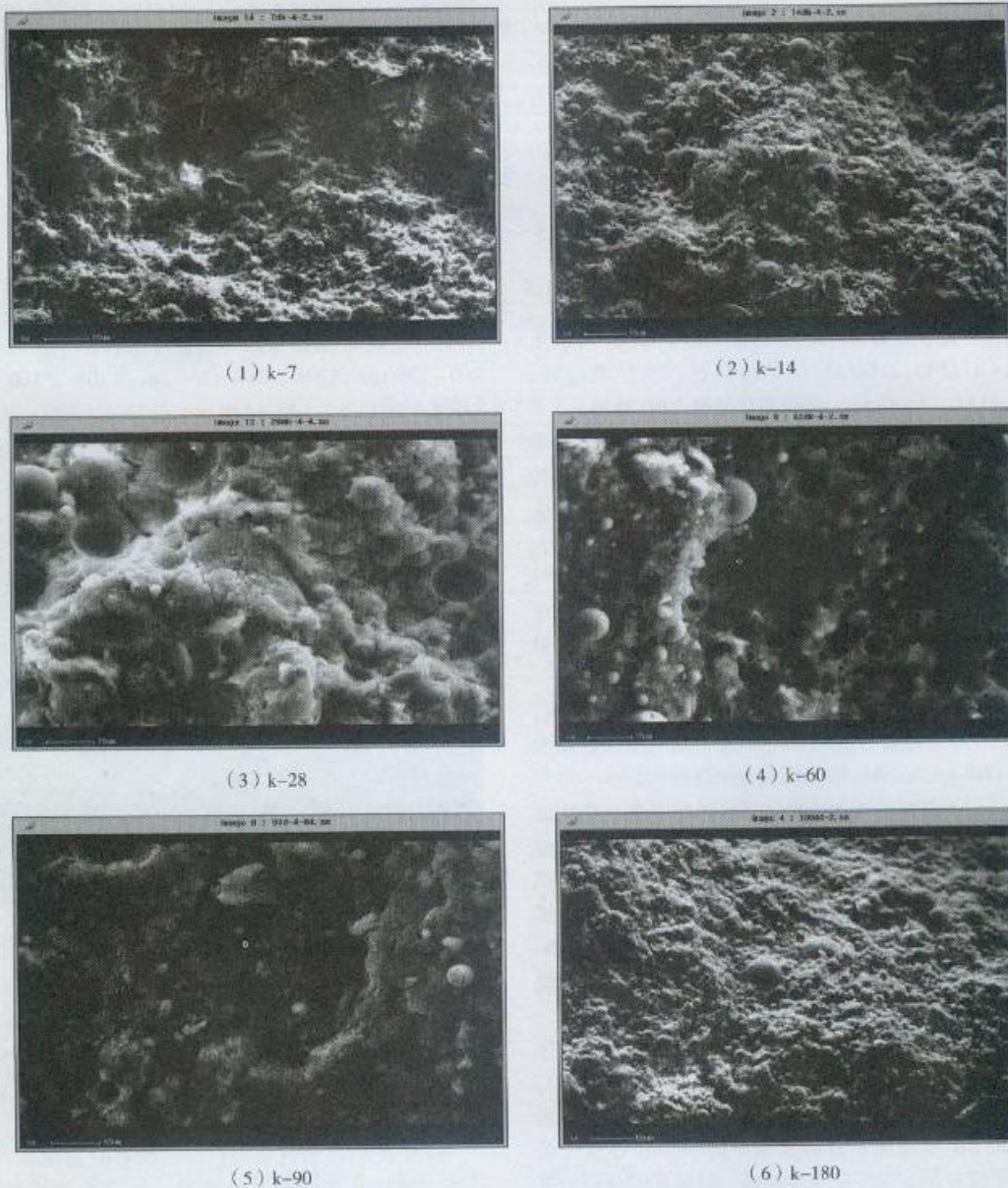


图3 过烧CaO混凝土水化各龄期SEM形貌

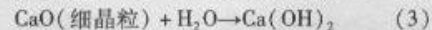
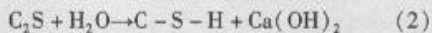
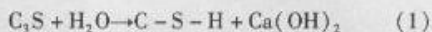
理想的材料。在水化的早期，水泥与细粒级的过烧CaO水化，生成C-S-H、Ca(OH)₂至CaCO₃类的碳酸盐矿物，形成混凝土的早期结构，产生早强作用和早期膨胀。水化的中后期，大晶粒的过烧CaO晶粒通过水化生成Ca(OH)₂，继续提供中、晚期膨胀所需要的反应热，同时通过与粉煤灰中大量非晶质的铝硅玻璃体活性质点发生二次“火山灰”反应，进一步提供膨胀所需的热动力，生成的各类水化硅酸盐、铝硅酸盐凝胶，使反应程度进

一步提高，浆体结构进一步密实和优化。更为重要的是CaO—Ca(OH)₂—C-S-H体系的转化反应排除了使混凝土产生不安定性的因素，实现了混凝土强度、膨胀补偿的协调发展，满足碾压混凝土的要求。

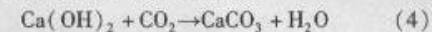
体系的水化反应可按早期和中晚期过程分别进行描述。

4.1 体系早期的水化反应

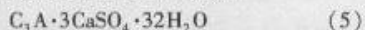
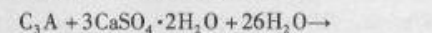
(1) 水泥熟料的主要水化反应：



(2) $Ca(OH)_2$ 的碳酸化反应:



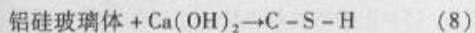
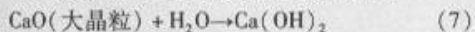
(3) 水泥熟料的次要水化反应:



上述反应中首先是具有高反应活性的水泥矿物 C_3S 及过烧 CaO 中的细晶粒 CaO 的水化反应(1)、(3), 反应(2)、(5)、(6)因体系中的含量较少而成为次要反应。反应(4)生成的 $CaCO_3$ 类碳酸盐晶体矿物, 是早期 C_3S 水化反应生成的 $C-S-H$ 网络结构的填充物, 也有可能成为网络结构的一部分, 且碳酸化过程生成的 $CaCO_3$ 克分子体积为 $34.16(\text{cm}^3/\text{mol})$, 较 $Ca(OH)_2$ 的 $33.076(\text{cm}^3/\text{mol})$ 稍大, 因此碳酸化反应也表现出对缓慢膨胀的有利影响。这些反应既提供混凝土的早期强度, 也为早期膨胀提供热动力。

4.2 中、晚期的主要反应过程

中、晚期的主要化学反应可描述如下:



反应(7)是过烧 CaO 体系的特征反应, 它是进一步提高中、晚期强度和膨胀补偿的重要化学推动力之一。而反应(8)通过体系中大量粉煤灰中铝硅玻璃体的活性质点, 和反应(7)中生成的 $Ca(OH)_2$ 作用, 生成对强度和耐久性有利的 $C-S-H$ 凝胶并产生膨胀。同时经历较长时间的水化硅酸盐、铝硅酸盐的晶型转变, 使碱度降低成为强度更高的致密的低钙硅比凝胶, 材料最终结构与性能大为改善。

可以认为, 水泥—粉煤灰—过烧 CaO 混凝土最终的水化产物主要为高强度的低钙硅比的 $C-S-H$ 凝胶网络结构, 以结晶碳酸钙为主的碳酸盐类

空间晶体填充物, 辅以其他如钙矾石凝胶。这种产物结构可以较为理想地满足水工大体积碾压混凝土重力坝中大量利用粉煤灰、提高混凝土性能、降低成本的要求。

5 结束语

(1) 经过 1300°C 煅烧并保温 4h 的过烧 CaO 用作水工碾压混凝土的膨胀剂, 其用量在 8% 配套的 $C_{90}20$ 、 $C_{90}15$ 的条件下, 通过 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的养护, 可以满足《混凝土膨胀剂》标准及设计规定要求的力学、自生体积变形、绝热温升、热学、抗冻指标的要求。

(2) 水泥掺量 50% 、粉煤灰掺量 50% 、过烧 CaO 掺量 8% 的混凝土净浆压蒸膨胀率为 0.048% , 远优于 $GB/T750-1992$ 标准规定的不超过 0.5% 的控制指标。

(3) 对水泥(50%)—粉煤灰(50%)—过烧 CaO (8%)混凝土 $7-180\text{d}$ 龄期的各组试样进行了 XRD 衍射、扫描电镜(SEM)、电子探针(EDS)的测试分析。根据分析结论对混凝土的水化机理、化学反应热力学、化学反应动力学进行了基础性研究。研究认为, 过烧 CaO 在水化过程中, 通过大晶粒 CaO 的调控, 水化反应在中后期生成以 $CaCO_3$ 为主的碳酸盐类矿物, 与粉煤灰反应生成以水化铝硅酸钙、硅酸钙为主的铝硅酸盐、硅酸盐类矿物, 形成以早期水化生成的 $C-S-H$ 纤维晶体为骨架, 中、后期生成的碳酸盐结晶矿物填充, 水化铝硅酸盐、硅酸盐类矿物增强的凝胶体。即使碾压混凝土得到强度补偿, 又使大晶粒 CaO 渐进有序地参与水化反应产生中后期膨胀, 实现碾压混凝土强度与膨胀的协调发展。更为重要的是消除了轻烧 CaO 因集中无序的反应热效应, 产生突发膨胀造成对混凝土安定性的危害, 保证了混凝土的安定性。

上述研究为过烧 CaO 在碾压混凝土中的安全应用提供了理论基础。

(责任编辑:唐成书)

水电九局入选“2011年度中国水利水电施工企业20强”

2012年5月20日,由中国水利水电工程网主办的“2011年度中国水利水电施工企业20强”评选揭晓,中国水利水电第九工程局有限公司被评为“2011年度中国水利水电施工企业20强”。这是水电九局自2007年入选首届“中国水利水电施工企业20强”后,连续第5年被评为“中国水利水电施工企业20强”。在本届20强名单中,水电九局名列第7位。

(中国水利水电第九工程局有限公司第五分局汤向华报道)