

[补充信息]

矿物掺合料对低水胶比浆体流变性能的影响机制研究

张倩倩^{1,2,✉}, 刘建忠^{1,2}, 张丽辉^{1,2}, 刘加平^{2,3}

- 1 江苏苏博特新材料股份有限公司, 南京 211103;
- 2 高性能土木工程材料国家重点实验室, 南京 211103;
- 3 东南大学, 材料科学与工程学院, 南京 210096

[Supplementary Information]

Effect of Mineral Admixtures on Rheological Properties of Paste with Low Water-Binder Ratio and Its Mechanism

ZHANG Qianqian^{1, 2, ✉}, LIU Jianzhong^{1, 2}, ZHANG Lihui^{1, 2}, LIU Jiaping^{2, 3}

- 1 Jiangsu Sobute New Materials Co. Ltd., Nanjing 211103, China;
- 2 State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Nanjing 210008, China;
- 3 School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China

原材料与试验方法

水泥采用 P·II52.5 硅酸盐水泥 (简称 C); 矿物掺合料为硅灰 (简称 SF)、I 级粉煤灰 (简称 FA) 和 S95 磨细矿渣 (简称 SL); 胶凝材料的化学组成以及物理性能见表 S1, 粒径分布见图 S1; 采用聚羧酸类高性能减水剂 (简称 SP), 固体含量为 20%, 减水率 > 25 %。

表 S1 胶凝材料的化学组成与物理性能

Table S1 Chemical compositions and physical properties of cementitious materials

Cementitious materials	Chemical compositions/%							specific gravity /g·cm ⁻³	specific surface area [*] /m ² ·kg ⁻¹
	CaO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	LOI		
C	62.4	20.5	5.13	3.54	4.74	3.26	1.93	3.15	367
SF	0.09	97.98	0.16	0.06	0.12	0.49	2.72	2.05	26300
FA	6.37	49.15	1.36	5.49	31.7	1.26	2.32	2.26	407
SL	32.6	31.8	9.82	0.75	18.15	4.18	2.29	2.82	415

*Blaine surface area for cement, FA and SL, BET surface area for SF

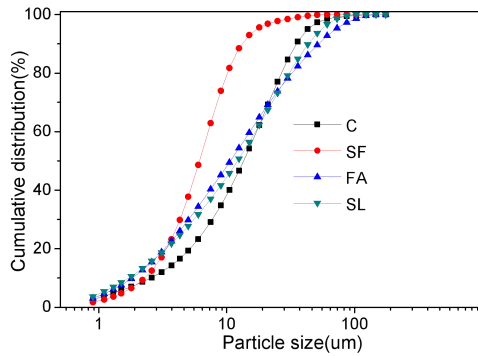


图 S1 胶凝材料的粒径分布

Fig.S1 Particle size distribution of cementitious materials

固定水胶比为 0.24，减水剂掺量为 0.15%（固体掺量），考察硅灰单掺、粉煤灰和矿渣单掺以及分别与硅灰复掺对浆体流变性能的影响。浆体配合比表 S2。

表 S2 浆体配合比

Table S2 Mix proportions of pastes

Mixture no.	C	SF	FA	SL	W	SP/wt%
C100	1	0	0	0	0.24	0.15
SF4	0.96	0.04	0	0	0.24	0.15
SF8	0.92	0.08	0	0	0.24	0.15
SF12	0.88	0.12	0	0	0.24	0.15
FA15	0.85	0	0.15	0	0.24	0.15
FA30	0.70	0	0.30	0	0.24	0.15
FA45	0.55	0	0.45	0	0.24	0.15
SL15	0.85	0	0	0.15	0.24	0.15
SL30	0.70	0	0	0.30	0.24	0.15
SL45	0.55	0	0	0.45	0.24	0.15
SF8FA15	0.77	0.08	0.15	0	0.24	0.15
SF8FA30	0.62	0.08	0.30	0	0.24	0.15
SF8FA45	0.47	0.08	0.45	0	0.24	0.15
SF8SL15	0.77	0.08	0	0.15	0.24	0.15
SF8SL30	0.62	0.08	0	0.30	0.24	0.15
SF8SL45	0.47	0.08	0	0.45	0.24	0.15

依据规范 GB/T17671-1999 制作浆体，浆体出锅后立即进行流变性能测试。浆体流变性能测试采用 R/S 软-固型流变仪，测试程序见图 S2。流变测试程序为：静置 30s 后，以剪切速率 100s^{-1} 匀速剪切 60s（步骤 1，此阶段称为预剪切）；预剪切结束后，10s 内速度匀速下降至 0（步骤 2）；静置 60s

(步骤 3) 后, 剪切速率以阶梯状从 0 增加至 100s^{-1} (步骤 4), 然后再以阶梯状从 100s^{-1} 下降到 0 (步骤 5)。在剪切速率以阶梯状上升和下降过程中, 每个分段速率均测试 10s, 采集 10 个剪切应力。最后通过采用剪切速率从 100s^{-1} 下降到 0 过程中 11 个分段的剪切应力平均值分析浆体的流变性能。

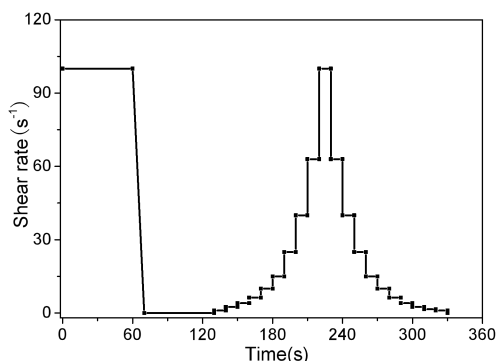


图 S2 流变性能测试程序

Fig.S2 Measuring set-up for paste

本试验中堆积密实度的测量采用 DeLarrard 等人提出的“最小需水量法”。基本原理是通过试验确定颗粒之间的空隙从而确定堆积密实度。颗粒间的空隙则由粉末从固体粉末状态转变成浆体状态瞬间的需水量(称之为“最小需水量”)来确定。试验假设粉末由固体变成浆体的最小需水量恰好能填充颗粒之间的空隙, 空气含量忽略不计, 即最小需水量的体积等于颗粒之间空隙的体积。具体试验方法如下: 采用净浆搅拌机, 将 350g 胶凝材料 m_b 倒入搅拌锅种干混 2 min, 之后将提前混合均匀的减水剂与水倒入搅拌锅, 先慢搅 1 min, 再高速搅拌 1 min, 停止后将叶片、锅边缘和底部的拌合物刮下, 再以高速搅拌 5 min, 通过尝试找到恰好使拌合物从潮湿的固体(形成球状)变成平坦均匀的浆体所需的最小用水量 m_w , 即稍微减少此用水量只能得到潮湿成团的固体。固体颗粒混合料的实测堆积密实度 ϕ 为固体物体积除以总体积, 即:

$$\phi = \frac{1}{1 + \rho m_w / m_b} \quad (1)$$

式中: ρ 为颗粒混合料的密度, g/cm^3 ; m_b 为胶凝材料质量, g; m_w 为浆体最小需水量, g。

水泥浆体流变特性

图 S3 为下降阶段数据处理后得到的 2 组浆体的剪切应力-剪切速率曲线。采用合适的流体模型对曲线进行拟合分析即可获得屈服应力、粘度等参数。目前水泥浆体中常用的流体模型主要有 Bingham 模型和 Herschel-Bulkley 模型。

Bingham 模型中认为剪切应力 τ 超过临界值时 τ_0 后浆体才开始流动, 并且应变梯度随应力增量 $(\tau - \tau_0)$ 成线性增长。模型的经典形式为:

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad (2)$$

其中, τ 为剪切应力, Pa; $\dot{\gamma}$ 是剪切速率, s^{-1} ; 剪切速率; τ_0 为屈服应力, Pa; μ 为塑性粘度, $Pa \cdot s$ 。

Herschel-Bulkley 模型同样认为剪切应力 τ 超过临界值时 τ_0 后才开始流动, 但应变梯度随应力增量 $(\tau-\tau_0)$ 之间成幂律增加, 模型形式为:

$$\tau = \tau_0 + m\dot{\gamma}^n \quad (3)$$

式中: m 为稠度系数, $Pa \cdot s^n$; n 为流变行为指数。当 $n=1$ 时, 流体表现为 Bingham 流体行为; 当 $n<1$ 时, 流体表现剪切变稀; 当 $n>1$ 时, 流体呈现剪切变稠, n 值越大, 剪切增稠程度越高。

图 S3 中同样呈现了采用两种模型的拟合结果。从图中可知, 掺入硅灰的浆体, 随剪切速率的增加剪切应力非线性增长, Herschel-Bulkley 模型拟合曲线与实测结果更为吻合, 且可以反映流体的特性, 即浆体剪切变稀。对于掺入粉煤灰这类屈服应力较低的浆体, 采用 Bingham 模型拟合时屈服应力出现负值。屈服力反映了流体开始流动的阻力, 从物理意义上来说, 浆体的屈服应力应大于 0。采用 Herschel-Bulkley 模型可以准确拟合较低屈服应力浆体的流变参数。此外, 当 $n=1$ 时 Herschel-Bulkley 模型即为 Bingham 模型, 对于近似线性的流变曲线, 采用 Herschel-Bulkley 模型拟合结果与 Bingham 流体近似。综上, 认为水泥浆体中采用 Herschel-Bulkley 模型更为合理。

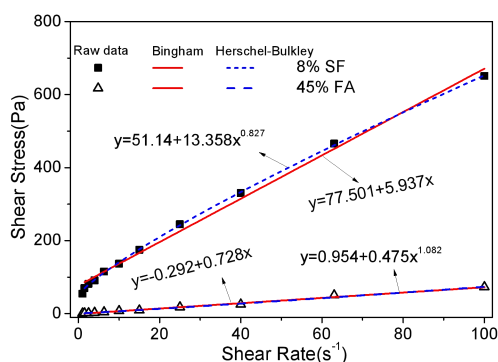


图 S3 两种模型对实测流变曲线拟合结果

Fig. S3 Two models fit of measured rheological curves