

文章编号:1000-4092(2019)02-201-08

亚微米水泥体积膨胀及水泥浆形变机理*

陈福明¹, 曲源^{2,3}, 于浩洋¹, 杨扬¹, 付高强¹, 郭育芳⁴

(1. 中国石油大港油田石油工程研究院, 天津 300280; 2. 秦皇岛市太极环纳米制品有限公司, 河北 秦皇岛 066000; 3. 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 燕山大学, 河北 秦皇岛 066004; 4. 中国石油渤海钻探工程有限公司第一录井分公司, 天津 300280)

摘要: 亚微米水泥固化后体积明显膨胀及析水现象无法用现有理论解释。为探究其机理, 分别将G级水泥浆、超细水泥浆和亚微米水泥浆置于高温与外界绝湿环境中养护, 它们在水化过程中的形变既有许多相似又有明显不同, 但具有规律性。分析总结实验数据并参考前人的研究成果后得出: 在不同水化反应阶段, 浆体内水化产物微粒先后经历了互相排斥、互相牵引和互相挤压, 是水泥浆依次出现初期膨胀、收缩、开裂、膨胀、析水等诸多现象的根本原因。提出的水泥浆形变机理假说可对有关现象做出合理解释。图8表2参20

关键词: 亚微米水泥; 双电层; 收缩; 强度; 裂缝; 膨胀

中图分类号: TE256 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.02.003

硅酸盐水泥与水拌和形成水泥浆后, 经过水化反应逐渐固化成水泥石。在水化反应期间, 水泥浆的体积先后经历了膨胀-收缩-膨胀-停止膨胀的过程, 并且有些浆体会产生裂缝, 裂缝也有形成-扩展-收缩等过程。此外, 密闭养护的水泥浆固化后还有析水现象。许多学者对水泥浆水化过程中的形变作了广泛研究。水泥浆固化后收缩是最常见现象, 这方面已有大量文献论述。诸多文献也记述了水化过程中的其它现象: 水泥净浆、砂浆及混凝土早期变形均具有先膨胀后收缩的特征^[1]; 添加高吸水性树脂(SAP)可以使水泥浆在水化反应早期产生膨胀, 减小水泥浆的收缩率^[2-5]; 硅酸盐水泥浆的水灰比越小, 早期收缩率越大, 而后期收缩率会减小^[6]; 混凝土的水胶比越低, 混凝土的自收缩越大, 高水胶比的混凝土的自收缩可以忽略不计^[7]; 掺入各类高效减水剂均可延缓初裂时间, 减小水泥浆塑性开裂面积^[8]; 水泥浆中加入纤维可以提高水泥石的韧性, 减少开裂^[9-10]。

长期以来, 人们对水泥浆形变机理研究主要集中于探讨收缩机理, 提出了许多理论与假说^[11], 主

要有毛细管张力理论、改进毛细管张力理论、劈张理论、层间水理论和表面能变化学说。这些理论和假说有一定合理性, 又都存在明显不足, 而且它们无法解释水泥浆收缩之外的诸多现象。本文系统观察高温且与外界绝湿条件下, 亚微米、G级和超细水泥浆水化过程中的形变, 在分析总结实验数据的基础上, 参考其它学者的研究成果, 提出了一个水泥浆水化过程形变假说, 并探讨了水泥浆强度的形成与发展过程。该假说可对有关现象做出合理解释。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

G级水泥, 平均粒径 80 μm , 山东华银公司; 超细水泥和亚微米水泥均以 G级水泥为原料加工而成, 其中超细水泥有两种规格, 粒径分别为 15.0 μm 和 2.45 μm , 亚微米水泥的平均粒径 324.4 nm, 粒径小于 100 nm 的颗粒超过 21.5 %。缓凝剂 H88L、分散剂 CF-1、消泡剂(G603)均来自天津中油渤星公司。配浆水为自来水。

* 收稿日期: 2018-06-22; 修回日期: 2018-12-29。

作者简介: 陈福明(1968-), 男, 高级工程师, 西南石油学院物探专业学士(1993), 现主要从事油水井封堵剂研究, 通讯地址: 300280 天津市大港油田团结东路石油工程研究院, 电话: 022-25966932, E-mail: 348840659@qq.com。

耐温比色管,壁厚2.5 mm,带铝质旋塞,常压下小于150℃时可长久密封。S4800型场发射扫描电镜(日本日立公司);winner 2000型激光粒度仪(济南微纳颗粒仪器股份有限公司);7222型增压稠化仪(美国Brookfield公司),CDT-305电子压力试验机(深圳市新三思材料检测有限公司)。

1.2 实验方法

先将水和各种外加剂倒入恒速搅拌器的浆杯,然后按一定的水灰比加入水泥;以4040 r/min的转速搅拌15 s后,清理附着在浆杯内壁的水泥后再搅拌90 s。将搅拌好的水泥浆倒入耐温比色管内,拧紧旋塞使之与外界绝湿,放入烘箱恒温养护,观察各样品不同龄期的形变特征。水泥石的膨胀率按式(1)计算:

$$k = (V_1 - V_0) / V_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中, k —膨胀率,%; V_0 —水泥浆配制、沉降结束时的体积,mL; V_1 —固化后水泥石的体积,mL。

按照国家标准GB 10238—2005《油井水泥》测试水泥浆流动度和水泥石抗压强度;按照国家标准GB/T 20307—2006《纳米级长度的扫描电镜测量方法通则》观测水泥石的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 亚微米水泥浆的水化形变

配制水灰比分别为0.67、0.50、0.40和0.33的4个亚微米水泥浆样品,每个样品分别加入3.0%(BWOC)高温缓凝剂H88L和0.5%(BWOC)消泡剂G603,编号为10#、11#、12#和13#。在试验台竖直静置2 h后放入95℃的烘箱中养护。表1是不同水灰比的亚微米水泥浆样品水化过程中的形变情况。

4个样品的初始体积均为70.0 mL,在实验台静置2 h均沉降析水。养护6 h时,10#(水灰比0.67)水泥浆的浆柱体积由62.0 mL降为61.5 mL,其余样品的浆柱体积不变,但析水量明显增加;养护19 h时,各浆柱表面均有规则裂缝,向上凸起;养护69 h时,10#和11#(水灰比0.50)的比色管底部破裂,停止养护。

10#养护19 h时产生收缩,浆柱体积由61.5 mL降至61.0 mL,养护69 h时浆柱膨胀至61.8 mL,且自始至终表面一直有水。

12#(水灰比0.40)和13#(水灰比0.33)水泥浆在养护过程中的现象类似,先是沉降析出的水逐渐减少至干涸,然后浆体表面开裂、凸起、浆柱膨胀、再

表1 亚微米水泥浆固化过程中的体积变化

样品号	水灰比	初始体积/mL	静置2 h		养护6 h		养护19 h		固化后(69 h)		膨胀率/%
			浆柱体积/mL	析水体积/mL	浆柱体积/mL	析水体积/mL	浆柱体积/mL	析水体积/mL	水泥石体积/mL	析水体积/mL	
10#	0.67	70.0	62.0	8.0	61.5	10.0	61.0	9.5	61.8	7.5	-0.29
11#	0.50	70.0	66.0	4.0	66.0	5.8	68.0	3.5	68.0	1.0	3.03
12#	0.40	70.0	68.5	1.5	68.5	3.0	70.0	0.0	70.0	10.5	2.19
13#	0.33	70.0	70.0	0.1	70.0	2.0	70.6	0.0	70.6	8.0	0.86

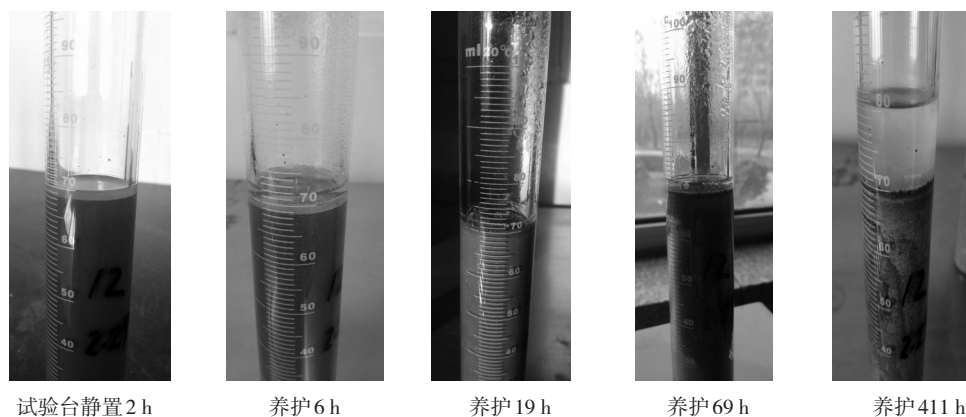


图1 12#亚微米水泥浆水化过程

次析水并增加。26 d 养护结束时取出比色管完好。12#水泥浆的固化过程见图1。

12#和13#水泥浆在水化反应后期析出的水显然来自水泥浆内部,进而可以推断:在水化反应后期水泥石内部压力逐渐增加,正是内部压力的增加使10#和11#比色管破裂。

2.2 G级和超细水泥浆的水化形变

本文实验中的G级、超细和亚微米水泥化学成份相同,它们必将遵守相同的水化反应机理。

2.2.1 G级水泥浆水化过程中的形变

配制水灰比0.67、0.50、0.40和0.33的G级水泥浆样品,每个样品加入3.0%(BWOC)高温缓凝剂H88L和0.5%(BWOC)消泡剂G603,编号为225#、227#、229#和231#,放入95℃的烘箱中养护。4个样品在养护过程中均先是高温下表面析水,然后析出的水逐渐减少至干涸,表面出现裂缝、再次析水并逐渐增多。4个样品均未出现肉眼可观测到的膨胀或收缩。G级水泥浆固化过程中的形变特征见表2。

超细水泥实验得到了与G级水泥实验相似的结果。

采用G级、超细和亚微米水泥配制浆体,在与外界绝湿的高温环境养护。对于相同粒径的水泥,水灰比越大比色管破裂越早,且破裂总是从底部开始。水灰比越小,浆体表面的裂缝数量越多,裂缝宽度越大。

3种不同粒径的水泥浆在水化反应后期均有水泥石析水现象,亚微米水泥浆固化后产生明显膨胀。这两种现象尚未见其它学者论述。

2.2.2 水泥浆柱高度不同引起的形变差异

210#和212#样品均为水灰比为0.4的G级水泥浆,加入3.0%(BWOC)高温缓凝剂H88L和0.8%(BWOC)消泡剂G603,均置于95℃烘箱养护。210#初始体积为40.0 mL,212#初始体积为20.0 mL,它们浆柱的高度相差一倍。210#养护8 d后比

色管底部破裂;212#养护39 d仍未破裂。这一实验现象说明,浆柱高度大的样品在固化后的析水过程中,比色管底部内压增加较快,较早达到比色管抗内压极限,从而首先破裂。

2.2.3 分散剂对水泥浆形变的影响

262#样品是水灰比为0.4的G级水泥浆,加入3.0%(BWOC)高温缓凝剂H88L、3.0%(BWOC)分散剂CF-1和1.0%(BWOC)消泡剂G603,浆柱体积65.0 mL。置于95℃烘箱养护,4 d后比色管破裂。与不加分散剂的水灰比=0.40的G级水泥浆对比,262#表面的裂缝数量少宽度小。这一实验现象说明,加入分散剂可以减少裂缝的数量及裂缝的宽度。

2.2.4 大灰比水泥浆的水化反应特性

用G级、800目和1200目三种水泥配制水灰比=3.0的3个样品,编号为246#、249#和256#。样品装在常规磨砂口比色管内,在室内养护观察。3个样品的养护时间均已超过半年。如图2所示。

养护期间3个样品表面一直有大量沉降析出的水,各浆柱外观明显不同。246#浆柱明显分为上、下两层,上层颜色浅,下层颜色略深,均未固化成水泥石。249#浆柱可分为上、中、下三层,中层和下层的界线不明显,由上至下颜色依次加深,各层也未

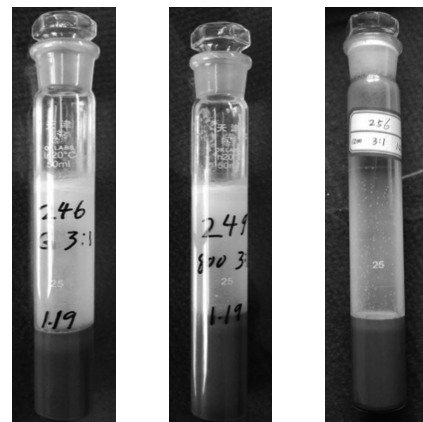


图2 不同粒径大灰比水泥浆的分层现象

表2 G级水泥浆固化过程中的形变特征

样品号	水灰比	初始体积/mL	浆柱表面裂缝	比色管破裂情况
225#	0.67	35.0	无	90 h后破裂
227#	0.50	35.0	少量细小裂缝	90 h后破裂
229#	0.40	35.0	裂缝数量多,宽度大	15 d养护结束仍未破裂
231#	0.33	35.0	裂缝数量最多,宽度更大	15 d养护结束仍未破裂

固化成水泥石。256#浆柱明显由上、中、下三个层构成,中层和下层的界线十分明显。由上至下颜色依次加深,上层和中层均未固化成水泥石,下层已固化成水泥石。

这组实验的结果说明:不同粒径的大水灰比的水泥浆在水化过程中,因有充足的自由水补充,在浆体上部形成一种非水泥石相的物质。这种非水泥石相的高度与水泥熟料的粒径有关,粒径越小非水泥石相的高度越小。

2.3 水泥浆水化形变假说

现有理论无法解释实验观察到的水泥浆水化形变特征。本文基于实验数据及前人研究成果,尝试用双电层理论探讨水泥浆形变机理,提出一个水泥浆水化形变假说。

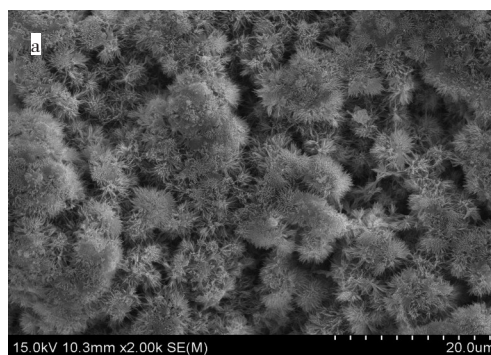
2.3.1 水化反应初期水化产物表观体积增加

水泥熟料是一种由多种晶体组成的致密混合物^[13]。水化产物主要是CSH、CH、AFt和AFm,其中CSH占60%~70%,CH占20%~25%。CH、AFt和AFm是致密晶体,CSH通常为几十~几百nm,比表面积大于700 m²/g,对水分子有强烈吸附作用,聚集在一起的CSH呈不规则絮状^[14-16]。

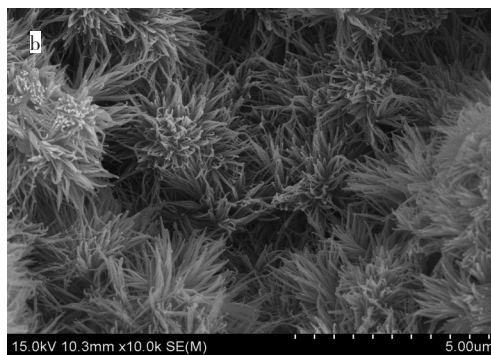
刘贤萍用环境扫描电镜观察到:硅酸盐水泥熟料水化过程中,生成的CSH覆盖在未水化的熟料颗粒表面形成双层结构,CSH外壳和熟料颗粒之间存在微小间隙。随着水化反应进行熟料颗粒不断溶解,CSH层不断增加。水化7 d后较小的水泥熟料颗粒完全水化,剩余环状的水化层^[17]。

图3是固化后亚微米水泥石的SEM照片,从图3可以看出,CSH层外观形状不规则,分裂成多个条状物,像花瓣一样向外延展。许多分属于不同CSH层的“花瓣”紧密连接在一起,也有多个“花瓣”保持独立。

虽然许多学者在讨论水泥浆的化学收缩时都在引用“水化产物的绝对体积小于未水化前的水的体积和未水化水泥的体积之和^[18]”。文献^[14]用透射电子显微镜(TEM)研究了早期水化产物的形貌。占水化产物60%~70%的CSH,是由直径几nm的丝状物纵横交错组成的絮状物,其表观体积远远大于真实体积。水化物AFt、CH虽然都是致密的晶体,但是它们杂乱堆积,表观体积也大于实际体积。众多的水泥石SEM照片显示,各种水化物之间存在



(a)放大2000倍



(b)放大10000倍

图3 亚微米水泥石SEM照片

明显的孔隙空间。而参与水化反应的熟料和水却均可看作致密物质。因此水化产物的表观体积大于未水化前的水的体积和未水化水泥的体积之和。

为便于叙述,将CSH包覆熟料颗粒形成的双层结构体命名为水化物球,其体积用 V_{hb} 表示。

2.3.2 水化各阶段的形变机理

根据实验观察及前人的研究成果,水泥浆水化过程中的形变可分为五个阶段:初期膨胀阶段、收缩阶段、开裂阶段、膨胀阶段和析水阶段。

2.3.2.1 初期膨胀阶段

水泥加水拌和成水泥浆后,熟料颗粒会吸附配浆水成为结合水。若水灰比适宜,浆体内除了结合水以外还存在自由水。水化反应开始后生成AFt和CSH等水化物晶体,根据双电层理论^[19],这些固相物将吸附水分子在其表面形成具有双电层结构的结合水。内层为吸附层,外层为扩散层,扩散层外是自由水。

由于自由水的存在,CSH等微粒的双电层结构完整,处于电性平衡状态。当分属不同微粒的双电层结构靠近,彼此的扩散层重叠时,双电层力表现为斥力,这种斥力随距离的减小而急剧增大。 V_{hb} 逐

渐增大, V_{hb} 增大及其它固相水化物体积增加, 使水化物球之间的距离越来越小。相邻水化物球外部的 CSH 逐渐靠近, 直至交叉在一起。在双电层力、空间位阻效应及可能存在的非 DLVO 力^[20] 共同作用下, 水化物球不会接触在一起。此阶段水泥浆内充斥着众多独立、大小不一的水化物球。如图 4 所示。

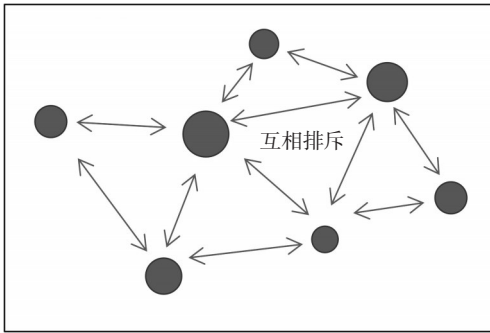


图 4 水化物球互相排斥引起浆体膨胀

随着水化物球之间的距离越来越小, 相邻水化物球的外层 CSH 之间的双电层重叠越来越多, 它们之间的斥力越来越大。当这种斥力增大到一定程度, V_{hb} 再增加也难以减小水化物球之间的距离, 于是浆体产生初期膨胀。自由水耗尽后此阶段的膨胀终止。

对于同一粒径的水泥浆, 水灰比较大的浆体内存在较多自由水, 且水化物球的数量少。因此, 自由水耗尽时水灰比越大的浆体内 V_{hb} 越大。同理, 对于相同水灰比不同粒径的水泥浆, 粒径越大的浆体内 V_{hb} 越大。

2.3.2.2 收缩阶段

自由水耗尽后水化反应将消耗微粒最外端的结合水。微粒失去少量结合水后出现电性不平衡, 将对周围水分子产生静电吸附。而此时已无自由水分子可供吸附, 于是它对邻近微粒的最外层结合

水分子产生吸附作用, 从而在相邻微粒之间形成公共扩散层。如图 5 所示。

因静电吸附作用, 相邻微粒都对公共扩散层中水分子产生拉力。由于力的作用是相互的, 公共扩散层也对两个微粒产生拉力, 于是两个微粒之间表现为拉力, 如图 6 所示。随着水化反应的继续, 结合水分子失去越多, 公共扩散层越厚, 两个微粒之间的拉力也越大。

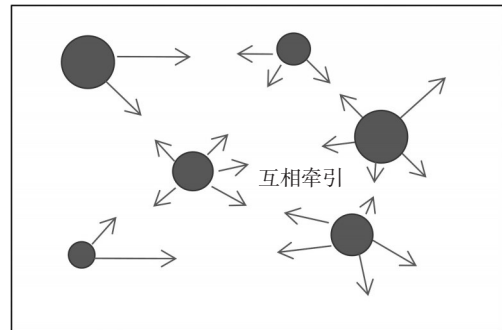


图 6 水化物球互相牵引引起浆体收缩

邻近的 CSH 之间通过公共扩散层连接在一起, 将其称为 CSH 链。同一水化物球的 CSH 层内, CSH 链将疏松絮状的 CSH 连接在一起, 使其越来越致密。相邻水化物球之间也通过许多 CSH 链连接在一起。通过这种方式水泥浆中所有水化物球全部连接在一起构成立体网状结构, 使水泥浆胶结在一起开始具有强度。

水化物球之间的拉力使它们的距离减小, 宏观表现为水泥浆产生收缩。结合水失去的越多, 水化物球之间结成的 CSH 链越多, 拉力越大, 浆体收缩率越大, 强度也越大。

在自由水耗尽后的水化反应中, 首先消耗的水为距熟料由近及远的各微粒吸附的最外层结合水。在相同养护龄期, V_{hb} 越大水化物球的直径减少率越小, 且相邻两个水化物球之间链接强度越低。因此, V_{hb} 大的浆体收缩率小、强度低。

2.3.2.3 开裂阶段

水泥浆为非均质体系, 每个水化物球都受到多个方向、大小不一的拉力, 处于不平衡状态。当这种不平衡的合力逐渐增大, 两个水化物球之间的 CSH 链被拉断, 于是浆体开始产生裂缝。

相邻两个水化物球通过 CSH 链链接在一起后, 由于水化物球的 CSH 层为絮状结构, 显然 V_{hb} 越大水化物球延展性越好, 抗拉伸能力越强。因此 V_{hb} 大的

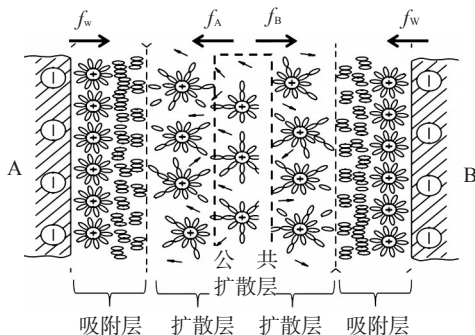


图 5 公共扩散层模型

水泥浆不易开裂。

与之类似,在同一水化物球的CSH层内,CSH链的拉力也处于不平衡状态,覆盖在熟料颗粒外的CSH层逐渐分裂,最终使水化物球的外观看起来像盛开的菊花。如图3所示。

裂缝产生后位于两个裂缝面的水化物球受力不平衡加剧,相对位移量增大,宏观表现为裂缝尺寸增大。裂缝两侧水化物球的位置将重新分布,它们之间的距离随之减小。同时,水化反应中各种固相水化物的体积不断增加,它们的挤压作用也使水化物球之间的距离不断减小。

随着水化物球之间的距离逐渐减小,水化物球之间的拉力逐渐减小。当拉力减小到0时水泥浆停止收缩,不再产生新的裂缝,已有裂缝的尺寸也不再增加。

2.3.2.4 膨胀阶段

水化物球之间的拉力减小到0后,随着水化反应的继续,水化产物增多,水化物球等微粒逐渐相互挤压,且压力越来越大,如图7所示。

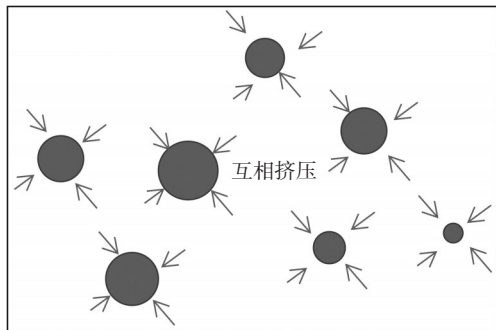


图7 水化物球互相挤压引起水泥石膨胀

浆体内部,位于裂缝面的微粒受到挤压的合力指向裂缝,裂缝尺寸开始减小,一些微小裂缝甚至闭合。但是随着水化反应的继续,水化物球之间的CSH链越来越多,链接强度越来越大,浆体强度越来越大,裂缝越来越难以压缩。实验观察到,95℃烘箱内养护60 d有些样品中较大的裂缝依然存在。

浆体内部微粒处于互相挤压的状态,浆体有整体向外扩张的趋势。位于表面的微粒受到的压力不平衡最严重,其合力表现为向外的推力,有向外移动的趋势。因表面微粒也有许多CSH链与周围微粒相连,当它向外移动时这些CSH链会对它产生向内的拉力。当向外的推力大于向内的拉力时,表

面的微粒向外移动。随后浆体内部微粒依次向外扩张,宏观表现为浆体产生膨胀。表面的微粒向外移动一段距离后,受到向外的推力降低,当它与CSH链向内的拉力达到平衡时,表面微粒不再向外移动。浆体停止膨胀。

水泥浆并非一直膨胀。随着水化反应的继续,微粒间的链接强度越来越大,当链接强度大到足以束缚表面颗粒向外移动时膨胀停止。水泥浆也固化成高强度水泥石。

在相同养护龄期, V_{hh} 小的浆体生成的水化产物多,结合水吸附能力强,且水化物球之间距离近,浆体内部压力大,更易于向外膨胀。

亚微米水泥浆有一反常现象,水灰比0.40浆体的膨胀率大于水灰比0.33浆体的膨胀率。其原因在于亚微米水泥浆的水化反应速度非常快,如水灰比0.40的浆体在稠化实验中,稠度从16 BC上涨到100 BC仅用8 min。加之水灰比越小水化反应越快,水泥浆的强度增长速度也越快。水化反应中水灰比0.33的浆体强度很快达到临界值,迫使膨胀停止。水灰比0.40的浆体强度达到临界值较晚,膨胀时间相对长,因此水灰比0.40的浆体膨胀率反而大于水灰比0.33的浆体。

2.3.2.5 析水阶段

由双电层理论可知,微粒最外端的结合水分子受到的吸附作用最弱,当微粒受到的压力超过一定值时,这些结合水分子被挤出重新成为自由水。水化物受到挤压后,最外层的吸附水被挤出,一部分新自由水参与水化反应和被新固相水化物吸附成结合水,其余自由水在内压作用下从其原生位置逐渐向外运移,水泥石开始析水。

V_{hh} 小的水泥石内存在较多大大小小的裂缝,渗流阻力小,自由水易于排出。 V_{hh} 大的水泥石因裂缝不发育或没有裂缝,渗流阻力大,自由水难以运移到水泥石表面。水化反应中水泥石越来越致密,渗流阻力越来越大,自由水向外运移越来越困难,而新自由水又不断增加,致使水泥石内压越来越大。当内压超过比色管承压极限时比色管被撑裂。由于水泥浆底部的内压最大,比色管总是先从底部破裂。显然,浆柱越高底部的内压也越大,越容易破裂。

2.4 对部分现象的解释

水泥浆或混凝土内加入SAP可减小裂缝体

积。其原因在于SAP可以提供额外的自由水使 V_{th} 增大,延缓了裂缝的形成和发展。过量加入SAP相当于显著提高水灰比,从而使水化反应初期水化物球之间的斥力急剧增大,浆体产生可以观测到的膨胀。同时浆体内过多的SAP会阻碍CSH网络的形成,降低浆体强度。与之相反,在水泥浆养护过程中,如果水分向外界散失,体系内自由水减少,相当于减小了水灰比,将有利于裂缝的形成和发展。

水泥浆中加入分散剂/减水剂可以减少裂缝的数量和体积。其原因在于分散剂/减水剂减小了熟料颗粒结合水膜的厚度,从而使熟料颗粒之间的距离减小,生成的水化物球之间的距离减小,收缩阶段水化物球的位移量减小,最终使水泥石裂缝的数量和体积减少。

水泥浆中加入惰性细微颗粒可以充填水化物球之间的空隙,在消耗自由水的水化反应阶段有助于浆体膨胀;在收缩阶段可减小水化物球的位移量,有助于减少裂缝的数量和体积。但是掺量比例过大,它们吸收较多水分,相当于使水灰比明显减小,反而有利于裂缝的形成和发展。

过多的充填颗粒将阻碍CSH网状结构形成,使水泥石早期强度降低。如水灰比0.40亚微米水泥浆中加入3.0%(BWOC)纳米碳酸钙,在85℃水浴中养护48 h抗压强度为42.40 MPa。若纳米碳酸钙的比例为12.0%(BWOC),48 h抗压强度降为1.29 MPa。

3 结论

将G级、超细和亚微米水泥配制的浆体置于密闭耐温比色管内高温养护,各样品均出现沉降析水、析出水量先增加后减少甚至干涸、浆体开裂、再次析水等现象,亚微米水泥浆固化后产生肉眼可观测到的明显膨胀。

分析实验数据并参考其它学者的研究成果,基于双电层理论提出了一个水泥浆水化形变假说。认为:在不同水化反应阶段,浆体内的微粒先后经历了互相排斥、互相牵引和互相挤压三种状态,是水泥浆依次出现初期膨胀、收缩、开裂、膨胀、析水等诸多现象的根本原因。

此前众多水泥浆形变模型仅能解释水化反应中出现的部分现象,无法解释水泥浆初期膨胀、后期膨胀和固化后析水现象等,而且很少谈及水泥浆

强度形成、发展的原因。本文提出的假说可以合理解释水泥浆水化过程各阶段产生的不同形变特征,并揭示了水泥浆强度形成和发展的机理。

今后的研究中需在此基础上建立数学模型,定量地研究粒径、水灰比、养护温度、外加剂含量等参数对水泥浆的收缩、裂缝、强度、膨胀、析水的影响,以服务于工程实践。

限于实验条件,本文的实验存在明显不足:仅凭肉眼观察水泥浆在水化过程中的形变特征,难以发现微小的形变,对裂缝的数量和宽度等不能定量描述。此外许多细节有待完善,如测定微粒的双电层厚度、不同阶段水化物球的受力分析、水泥石的渗流阻力等。

亚微米水泥的另一个特性是流变性好。相同的水灰比,无论是否添加分散剂,亚微米水泥浆的流变性明显好于超细水泥浆的流变性,与以前人们所认知的-水泥粒径越小流变性越差的规律相反。其机理有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 张君,陈浩宇,侯东伟.水泥净浆、砂浆及混凝土早期收缩与内部湿度发展分析[J].建筑材料学报,2011,14(3):287-292.
- [2] 孔祥明,张珍林.高吸水性树脂对高强混凝土自收缩的减缩机理[J].硅酸盐学报,2014,42(2):150-155.
- [3] 胡曙光,周宇飞,王发洲,等.高吸水性树脂颗粒对混凝土自收缩与强度的影响[J].华中科技大学学报(城市科学版),2008(1):1-4.
- [4] 李明,刘加平,田倩,等.内养护水泥基材料早龄期变形行为[J].硅酸盐学报,2017,45(11):1635-1641.
- [5] 张珍林.高吸水性树脂对高强混凝土早期减缩效果及机理研究[D].清华大学,2013.
- [6] 张巨松,杨奇,李宗阳.水灰比、矿物外加剂对水泥的收缩变形实验[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2012,28(3):521-526.
- [7] 刘涛,谭克锋.不同水胶比混凝土的收缩性能研究[J].西南科技大学学报(自然科学版),2006(2):11-14.
- [8] 黄孝云,刘加平,田倩,等.减水剂对水泥浆体塑性开裂的影响规律及作用机理[J].混凝土与水泥制品,2012(5):16-19.
- [9] 吴林妹,史才军,张祖华,等.钢纤维对超高性能混凝土干燥收缩的影响[J].材料导报,2017,31(23):58-65.
- [10] 穆海朋,步玉环,程荣超.纤维水泥的发展及应用[J].石油钻探技术,2005(2):33-36.
- [11] 岳增国.框架砌体填充墙干缩机理及裂缝控制研究[D].杭州:浙江大学,2014.

- [12] 陈福明, 田峰, 李伯芬, 等. 纳米级封堵剂及其应用[J]. 钻井液与完井液, 2014, 31(4):71-74.
- [13] 陈友德. 水泥熟料的微细结构[J]. 水泥技术, 2017(1): 100-102.
- [14] 韩松, 阎培渝, 刘仍光. 水泥早期水化产物的TEM研究[J]. 中国科学: 技术科学, 2012, 42(8):879-885.
- [15] 何真, 郑巧, 蔡新华. 水化硅酸钙纳米颗粒间水特性[J]. 水利学报, 2014, 45(2):205-212.
- [16] 甘新平. CSH凝胶结构的探讨[J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(6):629-634.
- [17] 刘贤萍, 王培铭. 硅酸盐水泥熟料-煤矸石混合水泥的界面结构[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(01):105-112.
- [18] 李悦, 谈慕华, 张雄, 等. 混凝土的自收缩及其研究进展[J]. 建筑材料学报, 2000(3):252-257.
- [19] 唐大雄. 工程岩土学[M]. 北京:地质出版社, 1999.
- [20] 彭陈亮, 闵凡飞, 赵晴, 等. 微细矿物颗粒表面水化膜研究现状及进展综述[J]. 矿物学报, 2012, 32(4):515-522.

Volume Expansion of Submicron Cement and Deformation Mechanism of Cement Paste

CHEN Fuming¹, QU Yuan^{2,3}, YU Haoyang¹, YANG Yang¹, FU Gaoqiang¹, GUO Yufang⁴

(1. Dagang Oilfield Research Institute of Petroleum Engineering, PetroChina, Tianjin 300280, P R of China; 2. Qinhuangdao Taiji Ring Nanoscale Co., Ltd., Qinhuangdao, Hebei 066000, P R of China; 3. StateKey Laboratory of Metastable Materials Science & Technology, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, P R of China; 4. First Logging Company, Bohai Drilling Co., Ltd., PetroChina, Tianjin 300280, P R of China)

Abstract: The volume expansion and separating water of submicron cement after solidification can not be explained by existing theories. In order to explore its mechanism, G-grade, ultra-fine and submicron cement slurry were cured at high temperature of 95°C under sealed condition. Their deformation during hydration process had many similarities and obvious differences. It was concluded that in different hydration stages, the particles of hydration products in the slurry experienced the mutual exclusion, mutual pulling and mutual extrusion, which was the fundamental reason for the micro expansion, shrinkage, cracking, expansion, separating water and many other phenomena of the slurry in turn. On this basis, referring to the research results of other scholars, a cement slurry hydration deformation model was constructed, which could provide a reasonable explanation for some phenomena.

Keywords: submicron cement; electric double layer; shrinkage; strength; fracture; expansion.