

纳米 CaCO_3 对水泥-石灰石粉浆体流变作用

肖佳^{*1}, 周书会^{1,3}, 王大富¹, 彭扬轩², 范波²

(1. 中南大学 土木工程学院, 长沙 410075; 2. 通号建设集团有限公司, 长沙 410005; 3. 商丘工学院 土木工程学院, 商丘 476000)

摘 要: 试验采用 Rheolab QC 型旋转黏度计测试了掺纳米 CaCO_3 的水泥-石灰石粉浆体的流变曲线, 应用 Herschel-Bulkley 流变模型对其剪切应力-速度(τ - $\dot{\gamma}$)曲线进行拟合, 得到浆体的动态屈服应力、稠度系数和流变指数, 并用触变环面积表征浆体的触变性。结果表明: 随石灰石粉掺量的增加, 水泥-石灰石粉浆体的动态屈服应力逐渐减小, 稠度系数增大, 触变性先增大后减小; 纳米 CaCO_3 未改变水泥-石灰石粉浆体的流变类型都呈现出剪切稀化行为; 随纳米 CaCO_3 掺量的增加, 水泥-石灰石粉浆体动态屈服应力和稠度逐渐增大, 触变性减小, 纳米 CaCO_3 使水泥-石灰石粉浆体流变性能变差, 但使其稳定性增强。

关键词: 纳米 CaCO_3 ; 石灰石粉; 动态屈服应力; 稠度系数; 触变性

中图分类号: TU523 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)08-2185-06

Rheological properties of cement-ground limestone paste with nano- CaCO_3

XIAO Jia^{*1}, ZHOU Shuhui^{1,3}, WANG Dafu¹, PENG Yangxuan², FAN Bo²

(1. School of Civil Engineering, Central South University, Changsha 410075, China;

2. Communication and Signal Construction Corporation Limited, Changsha 410005, China;

3. School of Civil Engineering, Shangqiu Institute of Technology, Shangqiu 476000, China)

Abstract: The rheological curves of the cement-ground limestone paste were determined by Rheolab QC rotation viscometer. Dynamic yield stress, consistency coefficient and rheological index of the paste were obtained by fitting the measured τ - $\dot{\gamma}$ curves based on Herschel-Bulkley model and thixotropy was characterized by the area of thixotropic hysteresis loop. The results indicate that: with the increase of ground limestone content, dynamic yield stress decreases gradually, consistency coefficient increases, while thixotropy increases and then decreases. The addition of nano- CaCO_3 has little effect on the rheological type of the cement-ground limestone paste and they both present a shear thinning behavior. With the increase of nano- CaCO_3 content, dynamic yield stress and consistency coefficient increase gradually, while thixotropy decreases. The addition of nano- CaCO_3 results in a poor rheological properties of the cement-ground limestone pastes but enhances its stability.

Keywords: nano- CaCO_3 ; ground limestone; dynamic yield stress; consistency coefficient; thixotropy

生产石灰石质的骨料产生大量石灰石粉屑, 它们大多被随意堆置或填埋, 造成环境污染和资源浪费。此外, 随着混凝土需求量增多, 粉煤灰、矿渣等传统混凝土矿物掺合料面临资源分布不均衡、运输成本高等问题。将废弃的石灰石粉用作混凝土矿物掺合料不仅能够节约水泥用量, 代替传统矿物掺合料, 降低工程成本, 还能改善混凝土的性能, 减

少混凝土行业对环境的污染, 具有巨大的经济、技术和环境效益。石灰石粉作混凝土矿物掺合料已被广泛研究。有文献^[1]研究表明, 石灰石粉促进了水泥早期水化, 但会导致水泥浆体中的小孔转变为大孔, 产生孔粗化效应, 适宜掺量的石灰石粉对水泥混凝土早期抗压强度有提高作用^[2], 但对后期抗压强度提高不大^[3], 大掺量的石灰石粉会降低混凝土

收稿日期: 2017-08-15; 录用日期: 2017-11-08; 网络出版时间: 2017-11-24 18:14

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171124.001>

基金项目: 国家自然科学基金(51278497)

通讯作者: 肖佳, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高性能混凝土、新型建筑材料 E-mail: jiaxiaog2007@163.com

引用格式: 肖佳, 周书会, 王大富, 等. 纳米 CaCO_3 对水泥-石灰石粉浆体流变作用[J]. 复合材料学报, 2018, 35(8): 2185-2190.

XIAO Jia, ZHOU Shuhui, WANG Dafu, et al. Rheological properties of cement-ground limestone paste with nano- CaCO_3 [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(8): 2185-2190 (in Chinese).

的强度和抗氯离子渗透等性能。纳米 CaCO_3 比表面积大、粒径小、制造工艺简单、价格相对低廉、性能稳定，能够为水泥水化产物提供良好的成核位点，促进水泥早期水化反应，生成更多的水化产物^[4-5]，同时其具有填充和颗粒级配作用，增强颗粒堆积密实度，使浆体微观结构更致密，提高了水泥混凝土的强度，改善了其耐久性^[6-7]。因此，利用纳米 CaCO_3 提高和改善石灰石粉混凝土强度和耐久性能是可行的。

新拌混凝土的流变性是其工作性的本质体现，与其相应浆体流变性能密切相关，最终使水泥浆体流变性能影响混凝土的施工和硬化后的力学性能和耐久性能等。石灰石粉取代部分水泥，随其取代量增加，浆体屈服应力降低，塑性黏度增大^[8]。文献^[9]提出，较大比表面积和较小表观密度的石灰石粉等质量替代水泥降低了水与总胶凝材料的体积比，使水泥净浆的流变性能变差，而石灰石粉良好的颗粒级配和形貌促进水泥颗粒吸附超塑化剂

的作用，改善了水泥净浆的流变性能。纳米 CaCO_3 颗粒小、比表面积大，能吸附较多的自由水，导致需水量增大，降低了水泥基材料的流动性^[10]。也有研究^[11]得出，由于纳米 CaCO_3 颗粒很细，润滑作用更显著，提高了水泥基材料的流动性。综上所述，纳米 CaCO_3 应用于石灰石粉混凝土具有诸多优点，因此很有必要探究清楚纳米 CaCO_3 对水泥-石灰石粉浆体流变性能的影响。

1 原材料及试验方法

1.1 原材料

水泥采用中国联合水泥集团有限公司生产的 P·I 42.5 拉法基瑞安基准水泥，其物理力学性能如表 1 所示；石灰石粉采用湖北荆门生产的比表面积为 $411.7 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 的石灰石粉，水泥和石灰石粉的粒径分布如图 1 所示；采用的纳米 CaCO_3 为杭州万景新材料有限公司生产，平均粒径为 $40 \sim 50 \text{ nm}$ ，白色粉末， CaCO_3 含量 $\geq 98.5\%$ ，表面未作处理，其 XRD 图谱如图 2 所示。

表 1 水泥的物理力学性能

Table 1 Physical and mechanical properties of the cement

Fineness (0.08 mm)/%	Density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Specific surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	Normal consis- tency/%	Setting time/min		Flexural strength/MPa		Compressive strength/MPa	
				Initial	Final	3 d	28 d	3 d	28 d
0.6	3.15	353	26.0	146	210	5.9	8.6	29.2	51.9

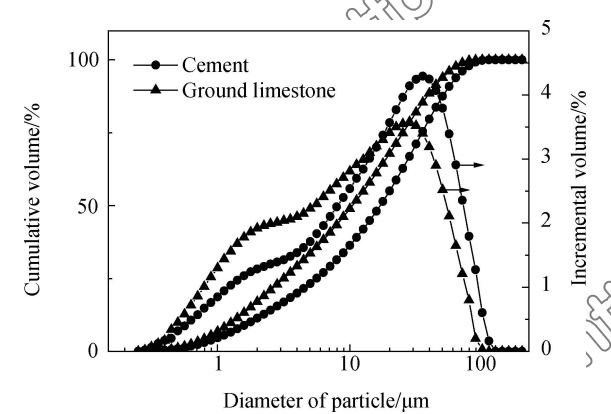


图 1 水泥和石灰石粉粒径分布曲线

Fig. 1 Grain size distribution curves of the cement and ground limestone

1.2 试验方法及配合比

水泥和石灰石粉的粒径分布采用济南润之科技有限公司生产的 Rise-2002 型湿法激光粒度分析仪测定。

在温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 70% 的条件下，

把按表 2 配合比称取好的材料置于净浆搅拌锅内加水搅拌，慢速搅拌 120 s ，停 30 s ，快速搅拌 120 s ，后用 90 s 倒入流变仪内，采用德国 Anton Paar 公司生产的 Rheolab QC 型旋转黏度计测定浆体在各剪切速率下的剪切应力值，得到浆体的剪切应力-速度(τ - $\dot{\gamma}$)曲线，然后采用 H-B(Herschel-Bulkley)

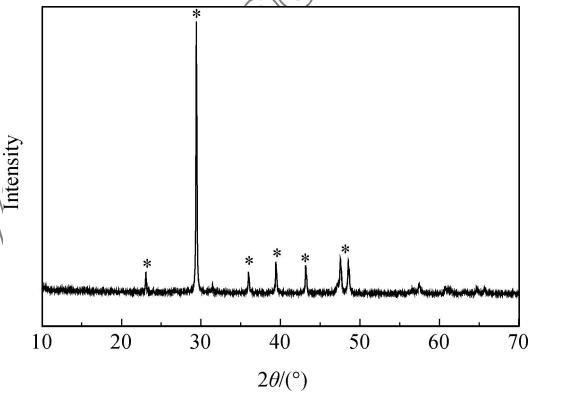


图 2 纳米 CaCO_3 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of nano- CaCO_3

表 2 水泥-石灰石粉浆体流变试验配合比

Table 2 Cement-ground limestone paste mixtures for rheology test

Number	Sample	Cement/g	Ground limestone/g	Nano-CaCO ₃ /g	W/B
1	L0	400	0	0	0.4
2	L10	360	40	0	0.4
3	L20	320	80	0	0.4
4	L30	280	120	0	0.4
5	L10 NC1	356	40	4	0.4
6	L10 NC2	352	40	8	0.4
7	L10 NC3	348	40	12	0.4
8	L10 NC4	344	40	16	0.4
9	L10 NC5	340	40	20	0.4

Note: W/B—Mass ratio of water to cement.

流体模型^[12-13]对流变曲线下行段进行流变参数拟合, 其流变方程表示为

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \tag{1}$$

式中: τ —剪切应力 (Pa); τ_0 —动态屈服应力 (Pa); K —稠度系数 (Pa·sⁿ); $\dot{\gamma}$ —剪切速率 (s⁻¹); n —流变指数, 无量纲。

旋转黏度计测试剪切速率由 0 s⁻¹ 对数增大到 200 s⁻¹, 又由 200 s⁻¹ 对数降为 0 s⁻¹ 过程中形成的封闭 τ - $\dot{\gamma}$ 曲线, 称之为触变环, 其面积 S 可表征流体触变性大小, S 越大表明流体触变性越大。

2 试验结果及分析

2.1 水泥-石灰石粉浆体流变类型

各试样浆体的 τ - $\dot{\gamma}$ 曲线如图 3 所示。根据 H-B 流变方程拟合得到动态屈服应力 τ_0 、稠度系数 K 和流变指数 n 如表 3 所示。

由图 3 和表 3 可以看出, 水泥浆体、水泥-石灰石粉浆体及掺纳米 CaCO₃ 的水泥-石灰石粉浆体的流变曲线相似, 这说明纳米 CaCO₃ 的掺入并未改变其流变类型, 只是随纳米 CaCO₃ 掺量变化, 复合浆体的流变参数发生了变化。石灰石粉掺量低于 20wt% 时, 随其掺量增加, 浆体剪切应力增大, 继续增加石灰石粉掺量, 浆体剪切应力显著减小, 甚至低于未掺石灰石粉水泥浆体的剪切应力。剪切速率小于 50 s⁻¹ 时, 随纳米 CaCO₃ 掺量增加, 浆体剪切应力稍有增大; 剪切速率大于 50 s⁻¹ 时, 纳米 CaCO₃ 掺低于 5wt% 的水泥-石灰石粉浆体的剪切应力与只掺石灰石粉浆体的剪切应力接近, 掺 5wt% 纳米 CaCO₃ 的水泥-石灰石粉浆体的剪切应力略高; 剪切速率达到 200 s⁻¹ 时, 只掺石灰石粉浆体的剪切应力与掺 5% 纳米 CaCO₃ 的水泥-石灰石粉浆体的剪切应力持平, 其余试样浆体的剪切应力

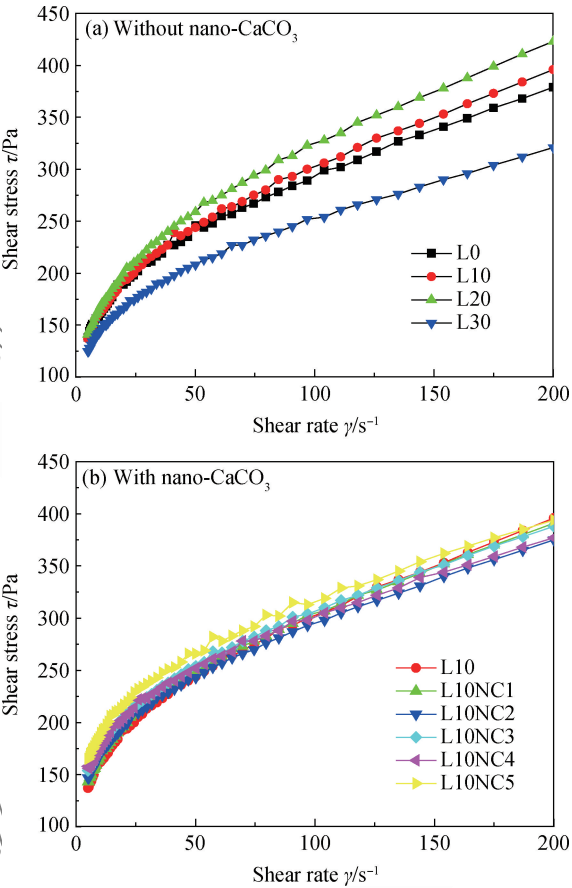


图 3 水泥-石灰石粉浆体的流变曲线
Fig. 3 Rheological curves of different cement-ground limestone pastes mixture

稍低于只掺石灰石粉浆体的剪切应力。浆体剪切应力与剪切速率的相关系数 R^2 均达到 0.99 以上, 即用 H-B 流变模型能较好地表征浆体的流变特性。浆体的流变指数 n 均小于 1, 其值变化较小, 浆体为假塑性流体。

2.2 水泥-石灰石粉浆体动态屈服应力和稠度系数

图 4 为石灰石粉掺量对水泥浆体动态屈服应力

表 3 水泥-石灰石粉浆体流变参数

Table 3 Rheological parameters of the cement-ground limestone paste mixtrure

Sample	Dynamic yield stress τ_0 /Pa	Consistency coefficient $K/(\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$	Rheological index n	Correlative coefficient
L0	88.01	25.71	0.454	0.9984
L10	77.70	26.49	0.461	0.9988
L20	71.20	30.48	0.437	0.9996
L30	67.83	33.37	0.427	0.9991
L10 NC1	82.23	27.60	0.434	0.9990
L10 NC2	91.53	30.54	0.427	0.9988
L10 NC3	93.11	31.43	0.422	0.9990
L10 NC4	95.21	33.95	0.399	0.9986
L10 NC5	100.47	35.29	0.397	0.9985

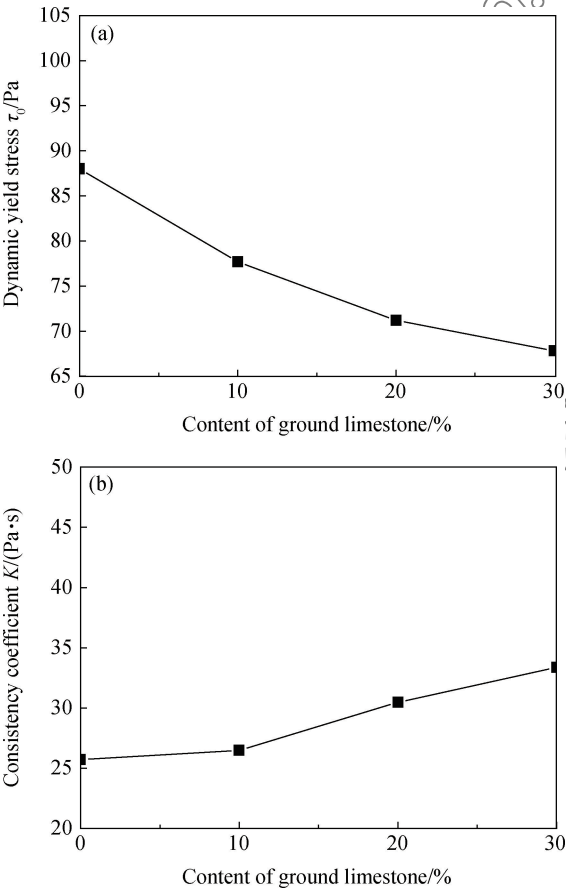


图 4 石灰石粉掺量对水泥-石灰石粉浆体动态屈服应力和稠度系数的影响

Fig. 4 Effect of ground limestone content on dynamic yield stress and consistency coefficient of cement-ground limestone paste

和稠度系数的影响规律。图 5 为纳米 CaCO_3 对掺石灰石粉水泥浆体动态屈服应力和稠度系数的影响规律。

由图 4 可知，随石灰石粉掺量增加，水泥浆体动态屈服应力逐渐降低，稠度系数逐渐增大，这与文献[8]的研究结论一致，即掺石灰石粉改善了水泥浆体的流变性。

从图 5 可以看出，随纳米 CaCO_3 掺量增加，水泥-石灰石粉浆体动态屈服应力和稠度系数逐渐增大，掺纳米 CaCO_3 使水泥-石灰石粉浆体流变性能变差，稳定性增强，在实际应用中掺纳米 CaCO_3 和石灰石粉，要综合利用二者对水泥浆体流变的影响，制备出满足工艺性能要求的混凝土。

掺石灰石粉改善了水泥颗粒粒径分布，填充了

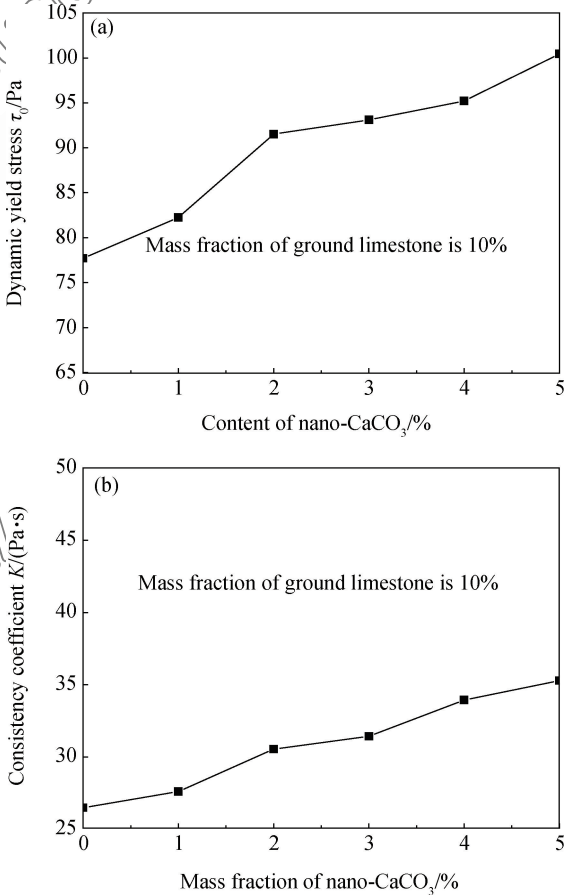


图 5 纳米 CaCO_3 对水泥-石灰石粉浆体动态屈服应力和稠度系数的影响

Fig. 5 Effect of nano- CaCO_3 Mass fraction on dynamic yield stress and consistency coefficient of cement-ground limestone paste

水泥颗粒间的空隙,使拌合时释放出更多的自由水,浆体屈服应力减小。随石灰石粉掺量增加,因石灰石粉密度小于水泥,胶凝材料颗粒增多,颗粒间距离减小,使水泥浆体黏度增大。随纳米 CaCO_3 掺量增加,呈立方体形状的纳米 CaCO_3 颗粒填充在水泥粒子和石灰石粉颗粒间空隙中的数量增多,减少颗粒间距,增大了粒子相互接触的机会,几何约束作用加强,内聚力和摩擦力增大;另一方面,纳米 CaCO_3 比表面积较大,随其掺量提高,浆体内部需要润湿和包裹固体颗粒表面的用水量增大,减少了起润滑作用的自由水,自由水的减少使水泥固体颗粒间的搭接程度增大,导致运动颗粒的摩擦力增大,使流动阻力增大,较大的比表面积吸附的能量也增多,使掺石灰石粉水泥浆体的屈服应力和黏度增大^[14-17]。

2.3 水泥-石灰石粉浆体触变性

石灰石粉和纳米 CaCO_3 掺量对水泥-石灰石浆体触变性的影响如图 6 所示。

可知,掺 10 wt% 石灰石粉增大了水泥浆体的触变环面积,继续增加石灰石粉掺量,浆体触变环面积减小,即随石灰石粉掺量增加,水泥浆体触变性先增大后减小。掺纳米 CaCO_3 的水泥-石灰石粉浆体的触变环面积低于纯水泥浆体和单掺 10 wt% 石灰石粉水泥浆体的触变环面积,随其掺量增加,水泥-石灰石粉浆体触变环面积逐渐减小,掺纳米 CaCO_3 减小了水泥-石灰石粉浆体的触变性。

水泥浆体的触变性有两个来源,一个为水泥颗粒之间的胶体作用,另一个为水泥水化产物 C-S-H 凝胶的联结作用^[18]。掺入石灰石粉使水泥浆体颗粒之间的胶体作用力增强,同时石灰石粉促进水泥的水化,为 C-S-H 的成核提供成核位点,但当石灰石粉的掺量超过一定值时,水泥浆体中的石灰石粉能够提供的成核位点饱和,然而多余的石灰石粉不像水泥颗粒会发生溶解,产生大量的离子溶液,颗粒之间会出现较强的静电引力作用,最终使水泥-石灰石粉浆体中的颗粒静电作用力随石灰石粉掺量增加而减小,胶体作用力迅速减小,从而浆体触变性减小。掺纳米 CaCO_3 使水泥-石灰石粉浆体具有一定的剪切变稀性质,随其掺量增加,浆体剪切变稀行为越明显,水泥浆体的剪切变稀性质与水泥及其水化物构成的凝聚体网络结构有关,形成的凝聚体网络结构越紧密,越容易发生剪切变稀^[19]。掺入纳米 CaCO_3 后,流变指数 n 的减小,表明掺纳米

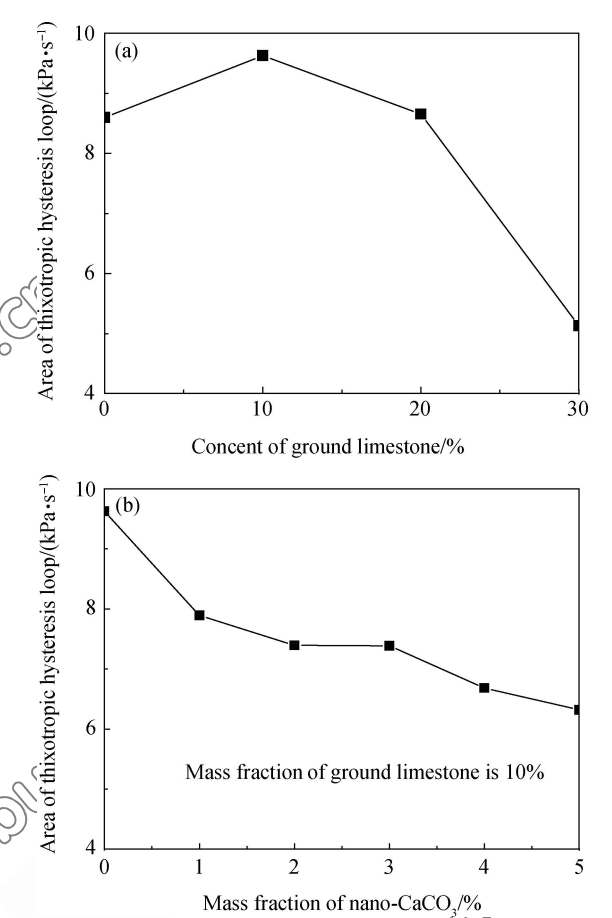


图 6 水泥-石灰石粉浆体触变性随石灰石粉 (a) 纳米 CaCO_3 (b) 掺量的变化规律

Fig. 6 Evolution of thixotropy of cement-ground limestone pastes with mass fraction of ground limestone and nano- CaCO_3

CaCO_3 使水泥-石灰石粉浆体中形成紧密的凝聚体网络结构。同时,粒径较小的纳米 CaCO_3 分散在水泥-石灰石粉体系中,其较大的比表面积能为网状空间结构提供更多的接触点,使浆体中絮凝结构更加密实不易拆散^[20],触变性减小。纳米 CaCO_3 的颗粒大小、吸水性和表面电荷对水泥-石灰石粉浆体触变性产生影响,需要进一步深入研究其影响机制。

3 结 论

- (1) 随石灰石粉掺量增加,水泥浆体动态屈服应力减小,稠度系数增大,触变性和流变指数先增大后减小,流变指数 n 均小于 1,为假塑性流体,石灰石粉改善了水泥浆体的流变性。
- (2) 随纳米 CaCO_3 掺量增加,水泥-石灰石粉浆体流变指数在小范围内逐渐减小,纳米 CaCO_3 未改变其流变类型,浆体流变指数 n 仍小于 1,为假塑性流体;随纳米 CaCO_3 掺量增加,水泥-石灰

石粉浆体动态屈服应力和稠度系数逐渐增大,触变性减小,纳米 CaCO_3 使其流变性能变差,稳定性增强,在实际工程中掺纳米 CaCO_3 和石灰石粉,要综合利用二者对水泥浆体流变的影响,改善水泥浆体的流变性能。

参考文献:

- [1] 肖佳,金勇刚,勾成福,等.石灰石粉对水泥浆体水化特性及孔结构的影响[J].中南大学学报(自然科学版),2010,41(6):2313-2320.
XIAO Jia, JING Yonggang, GOU Chengfu, et al. Effect of ground limestone on hydration characteristics and pore structure of cement pastes[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41(6): 2313-2320 (in Chinese).
- [2] TSIVILIS S, BATIS G, CHANIO TAKIS E, et al. Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(10): 1679-1683.
- [3] DIAB A M, ELMOATY A E M A, ALY A A. Long term study of mechanical properties, durability and environmental impact of limestone cement concrete [J]. Alexandria Engineering Journal, 2016, 55(2): 1465-1482.
- [4] SATO T, DIALLO F. Seeding effect of nano- CaCO_3 on the hydration of tricalcium silicate [J]. Transportation Research Record Journal of the Transportation Research Board, 2010, 2141(2141): 61-67.
- [5] SHAIKH F U A, SUPIT S W M. Effects of superplasticizer types and mixing methods of nanoparticles on compressive strengths of cement pastes [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2016, 28(2): UNSP 06015008.
- [6] CAMILETTI J, SOLIMAN A M, NEHDI M L. Effects of nano and micro-limestone addition on early-age properties of ultra-high-performance concrete [J]. Materials and Structures, 2013, 46(6): 881-898.
- [7] SHAIKH F U A, SUPIT S W M. Chloride induced corrosion durability of high volume fly ash concretes containing nano particles [J]. Construction and Building Materials, 2015, 99: 208-225.
- [8] VARHEN C, DILONARDO I, ROMANO R C D O, et al. Effect of the substitution of cement by limestone filler on the rheological behaviour and shrinkage of microconcretes [J]. Construction and Building Materials, 2016, 125: 375-386.
- [9] 徐文,郭飞,田倩.不同超塑化剂掺量下石灰石粉水泥净浆流变性能[J].建筑材料学报,2014,17(2):274-279.
XU Wen, GUO Fei, TIAN Qian. Rheological properties of cement paste with limestone powder at different dosages of superplasticizers [J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(2): 274-279 (in Chinese).
- [10] LI W, HUANG Z, CAO F, et al. Effects of nano-silica and nano-limestone on flowability and mechanical properties of ultra-high-performance concrete matrix [J]. Construction and Building Materials, 2015, 95(1): 366-374.
- [11] CAMILETTI J, SOLIMAN A M, NEHDI M L. Effects of nano- and micro-limestone addition on early-age properties of ultra-high-performance concrete [J]. Materials and Structures, 2013, 46(6): 881-898.
- [12] NEHDI M, RAHMAN M A. Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(11): 1993-2007.
- [13] ATZENI C, MASSIDDA L, SANNA U. Comparison between rheological models for portland cement pastes [J]. Cement and Concrete Research, 1985, 15(3): 511-519.
- [14] HOSSEINI P, HOSSEINPOURPIA R, PAJUM A, et al. Effect of nano-particles and aminosilane interaction on the performances of cement-based composites: An experimental study [J]. Construction and Building Materials, 2014, 66(1): 113-124.
- [15] FLATT R J. Towards a prediction of superplasticized concrete rheology [J]. Materials and Structures, 2004, 37(5): 289-300.
- [16] 肖佳,吴婷,何彦琪,等.水泥-白云石粉浆体流变性能研究 [J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(3): 891-896.
XIAO Jia, WU Ting, HE Yanqi, et al. Rheological properties of cement-ground dolomite [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(3): 891-896.
- [17] 马昆林,龙广成,谢友均,等.水泥-粉煤灰-石灰石粉复合浆体的流变性能 [J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(5): 582-587.
MA Kunlin, LONG Guangcheng, XIE Youjun, et al. Rheological properties of compound pastes with cement-fly ash-limestone powder [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(5): 582-587 (in Chinese).
- [18] ROUSSEL N, OVARLEZ G, GARRAULT S, et al. The origins of thixotropy of fresh cement pastes [J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(1): 148-157.
- [19] 彭建伟,邓德华,元强,等.硅酸盐水泥—阳离子乳化沥青浆体的流变模型 [J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(5): 621-628.
PENG Jianwei, DENG Dehua, YUAN Qiang, et al. Rheological models for portland cement-cationic emulsified asphalt pastes [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, 42(5): 621-628 (in Chinese).
- [20] 管文,谈慕华,俞海勇,等.粉煤灰-水泥浆体的流变性能 [J]. 建筑材料学报, 2001, 4(4): 339-345.
GUANG Wen, TAN Muhua, YU Haiyong, et al. Rheological properties of cement pastes with fly ash [J]. Journal of Building Materials, 2001, 4(4): 339-345 (in Chinese).