

新拌低水胶比水泥浆体流变性能影响因素及流变参数预测方法

王鹏刚 高义志 陈际洲 左文强 冯家润 郑瑞剑

Influencing factors of rheological properties and prediction of rheological behavior of fresh low water-to-cement ratio cement pastes

WANG Penggang, GAO Yizhi, CHEN Jizhou, ZUO Wenqiang, FENG Jiarun, ZHENG Ruijian

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240403.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米 CaCO_3 对水泥-石灰石粉浆体流变作用

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

复合材料学报. 2018, 35(8): 2185–2190 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171124.001>

温拌剂种类及掺量对不同沥青流变性能的影响

Effect of warm mix agents type and dosage on rheological property of different asphalt

复合材料学报. 2018, 35(2): 451–459 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170608.001>

沥青四组分与不同加载模式下橡胶沥青零剪切黏度相关性

Correlation between asphalt four components and asphalt rubber zero shear viscosity under different loading modes

复合材料学报. 2018, 35(4): 999–1013 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170712.001>

碱侵蚀对玄武岩纤维/沥青流变性能的影响

Influence of alkali corrosion on rheological properties of basalt fiber/asphalt

复合材料学报. 2018, 35(8): 2191–2198 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170824.004>

POE-g-MA对纳米 CaCO_3 /聚乳酸复合材料热及流变性能影响

Influences of POE-g-MA on thermal and rheological properties of Nano- CaCO_3 /PLA composites

复合材料学报. 2017, 34(2): 256–262 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160427.002>

多聚磷酸改性沥青老化前后高温流变性能

High temperature rheological properties of polyphosphoric acid modified asphalt

复合材料学报. 2017, 34(7): 1610–1616 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160921.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

新拌低水胶比水泥浆体流变性能影响因素及流变参数预测方法



分享本文

王鹏刚¹, 高义志¹, 陈际洲², 左文强^{*3}, 冯家润¹, 郑瑞剑³

(1. 青岛理工大学 土木工程学院, 青岛 266525; 2. 青岛市政空间开发集团有限责任公司, 青岛 266000;

3. 东南大学 材料科学与工程学院, 南京 211189)

摘要: 高性能混凝土流变性能较差的稳定性以及较为复杂的调控方法, 是影响其在土木工程建设中推广应用的重要因素之一。基于堆积密度试验、流变试验和总有机碳吸附试验, 研究了矿粉和粉煤灰掺量对低水胶比水泥浆体流变参数的影响规律。结果表明: 当矿粉和粉煤灰体积掺量在 0%~15% 之间时, 随着掺量的增加, 复合胶凝材料体系的堆积密度提高, 水泥浆体的屈服应力和塑性黏度降低, 并且上述规律随着减水剂掺量和矿物掺合料取代量的增加更加明显。胶凝材料表面的吸附-脱附平衡速率常数只与减水剂性质有关, 对于本试验所用的减水剂拟合值为 12。通过颗粒堆积理论和经典流变模型分析得到, 矿粉和粉煤灰主要通过影响复合胶凝材料体系的凝胶作用力和相对堆积密度, 影响水泥浆体的流变性能。基于此提出了适用于水泥-矿粉和水泥-粉煤灰体系的低水胶比水泥浆体流变性能预测及优化方法。

关键词: 等温吸附; 堆积密度; 屈服应力; 塑性黏度; 流变模型

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)12-6684-10

Influencing factors of rheological properties and prediction of rheological behavior of fresh low water-to-cement ratio cement pastes

WANG Penggang¹, GAO Yizhi¹, CHEN Jizhou², ZUO Wenqiang^{*3}, FENG Jiarun¹, ZHENG Ruijian³

(1. School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China; 2. Qingdao Municipal Construction Group Co., Ltd., Qingdao 266000, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: The poor stability and complex control methods of rheological properties of high performance concrete are one of the important factors that affect its popularization and application in civil engineering construction. Based on the measurements of packing density, rheological properties, and total organic carbon adsorption, the influence and mechanism of the content of mineral additives on the rheological properties of cement paste with low water-to-cement ratio were investigated. The results show that, when the volume content of mineral powder and fly ash is between 0% and 15%, with the increase of the volume, the packing density of the composite cementing material system will be increased, and the yield stress and plastic viscosity of the cement slurry will be reduced. Moreover, the above rheological parameters increase with the increase in polycarboxylate superplasticizer (PCE) dosage and the replacement ratio of mineral additives. Through adopting the particle packing model and recently developed rheological models, the adsorption-desorption equilibrium rate constant on the surface of the cementi-

收稿日期: 2024-01-23; 修回日期: 2024-03-10; 录用日期: 2024-03-19; 网络首发时间: 2024-04-08 09:27:58

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240403.001>

基金项目: 十四五国家重点研发计划 (2023 YFB3711400); 江苏省青年科技基金 (BK20230865); 山东省自然科学基金面上项目 (ZR202103020358); 泰山学者青年专家 (tsqn202306231)

14th Five-Year Plan for National Key Research and Program (2023 YFB3711400); Jiangsu Youth Science and Technology Fund (BK20230865); Shandong Provincial Natural Science Foundation General Project (ZR202103020358); Mount Taishan Scholar Young Expert (tsqn202306231)

通信作者: 左文强, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为流态混凝土、增材制造混凝土以及面向深空建造的先进土木工程材料的设计、微结构分析、性能优化 E-mail: wengqiangzuo@seu.edu.cn

引用格式: 王鹏刚, 高义志, 陈际洲, 等. 新拌低水胶比水泥浆体流变性能影响因素及流变参数预测方法 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(12): 6684-6693.

WANG Penggang, GAO Yizhi, CHEN Jizhou, et al. Influencing factors of rheological properties and prediction of rheological behavior of fresh low water-to-cement ratio cement pastes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(12): 6684-6693(in Chinese).

tious material is only related to the nature of the water reducing agent, and the fitted value is 12 for the water reducing agent used in this test. It is concluded that the change in rheological properties by blending mineral additives is mainly due to the changes in the colloidal interactions and relative packing density of the cementitious particles. Based on the above findings, an approach for predicting and optimizing the rheological properties of low water-to-cement ratio cement paste applicable to the cement-slag and the cement-fly ash microbeads system is proposed.

Keywords: adsorption isotherms; packing density; yield stress; plastic viscosity; rheological model

近些年来，为响应国家“一带一路”倡议和“双碳”目标的号召，大型基础设施建设日益增多，对混凝土原材料节能与环保的要求也越来越高^[1]。为了减轻水泥熟料过量使用对环境造成的不利影响，矿物掺合料作为一种低碳、节能的辅助胶凝材料，在混凝土中的应用越来越广泛^[2-3]。在制备混凝土过程中，适量掺入矿物掺合料替代水泥熟料不仅可以减少碳排放，实现可持续发展，还可以改善混凝土的力学性能和耐久性能，延长结构的服役寿命。其中，矿粉和粉煤灰凭借优异的物理和化学性质，目前已经广泛应用于各类混凝土中^[2, 4-7]。高性能混凝土 (High performance concrete, HPC) 具有较低的水胶比，往往需要掺入高比表面积和高掺量的矿物掺合料，来改善新拌 HPC 较高的黏度和较差的流动性能，以满足不同施工条件对 HPC 工作性能、力学性能和耐久性能的需求^[8-10]。

近些年来，许多学者针对矿物掺合料对混凝土力学性能和耐久性能的影响规律和影响机制进行了深入研究^[11-13]。然而，工程实践表明，矿物掺合料对混凝土流变性能的影响也不容忽略^[14-16]。新拌 HPC 可视作一种非牛顿流体，屈服应力和塑性黏度是其最基本的流变参数，不仅关系到 HPC 的流动性、黏聚性和抗离析等性能，还会影响混凝土凝结硬化后的力学性能和耐久性能^[17-18]。目前，工程上主要通过调整配合比中各组分比例的大量宏观试验来调控混凝土流变性能，此方法较为复杂，制备的混凝土流变性能稳定性较差，且无法针对原材料物理性能参数的变化对混凝土配合比做出精准预测和快速调整，亟需提出一种能够有效预测和优化 HPC 流变性能的理论方法。

HPC 具有较高的固相体积分数，其流变性能受原材料性能变化的影响更加明显^[19]。在相同集料用量的前提下，HPC 的流变性能主要与水泥浆体的流变性能有关^[20]。因此，研究矿粉和粉煤灰对低水胶比水泥浆体屈服应力和塑性黏度的影响规律和影响机制，并通过原材料物理与化学性质预测和优化其流变性能，具有更广泛的理论和工

程意义。

本文主要以水泥净浆为研究对象，采用流变试验和堆积密实度湿测法试验，研究粉煤灰和矿粉掺量对水泥浆体流变性能和堆积密度的影响规律；采用总有机碳吸附试验，研究粉煤灰和矿粉掺量对减水剂在胶凝材料颗粒表面吸附性能的影响；最后在经典流变物理模型和颗粒堆积理论的基础之上，将水泥-矿物掺合料复合体系的物理性能纳入预测模型，预测水泥-矿粉和水泥-粉煤灰体系新拌水泥浆体的屈服应力和塑性黏度。基于本文的研究结果与分析，提出了适用于水泥-矿粉和水泥-粉煤灰体系的水泥浆体流变性能预测方法，并可以基于该预测方法，从原材料物理化学性能和配合比组成角度，优化水泥浆体流变参数。

1 原材料和试验方法

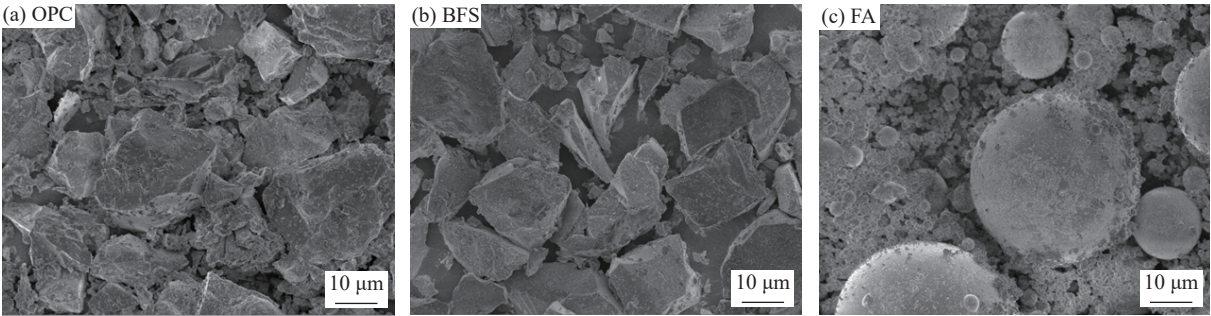
1.1 原材料

试验使用的原材料主要包括水泥、矿粉、粉煤灰、减水剂和水。选用济南万华水泥有限责任公司生产的 P·I52.5 硅酸盐水泥，密度为 3 160 kg/m³，比表面积为 346 m²/kg，颗粒平均尺寸 d_{50} 为 14.7 μm；选用沧州中铁装备制造材料有限公司生产的 S95 级矿粉，密度为 2 900 kg/m³，比表面积为 410 m²/kg，颗粒平均尺寸 d_{50} 为 9.1 μm；选用深圳道特科技有限公司生产的粉煤灰，密度为 2 450 kg/m³，比表面积为 4 498 m²/kg，颗粒平均尺寸 d_{50} 为 14.1 μm。胶凝材料微观形貌如图 1 所示，化学组成如表 1 所示。选用江苏苏博特新材料股份有限公司生产的聚羧酸高效减水剂，固含量为 8%。

1.2 配合比和样品制备

本文考察矿物掺合料种类及掺量对低水胶比水泥基材料流变性能影响，共设计 7 组水泥净浆，如表 2 所示。其中，各组配合比中的矿粉和粉煤灰微珠均以等体积取代方式取代水泥。

水泥浆体采用力辰科技 JB200-SH 悬臂式搅拌机制备，具体流程如下：首先按照配合比将称取好的水和减水剂混合均匀，然后将胶凝材料加入



OPC—Ordinary Portland cement; BFS—Blast furnace slag; FA—Fly ash

图1 胶凝材料的微观形貌

Fig. 1 Microscopic morphologies of cementitious materials

表1 胶凝材料的化学组成 (单位: wt%)

Table 1 Chemical composition of cementitious material (Unit: wt%)

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Others
OPC	21.26	5.53	62.42	3.24	2.89	2.83	1.12	0.71
BFS	33.18	12.59	38.16	11.24	2.67	1.14	0.36	0.66
FA	61.12	20.14	8.34	1.03	7.16	0	1.37	0.84

到混合均匀含减水剂的拌合水中，在 700 rad/s 下搅拌 8 min 得到混合均匀的水泥浆体。原材料和试验温度控制在 (20±3)℃。

表2 水泥净浆配合比

Table 2 Mix proportion of cement pastes

Sample	Mix proportion/(kg·m ⁻³)				Water/ Binder ratio
	OPC	FA	BFS	SP	
REF	1 899.5	0	0	58.9	0.21
F-5%	1 804.5	73.6	0	58.2	0.21
F-10%	1 709.5	147.3	0	57.6	0.21
F-15%	1 614.6	220.9	0	56.9	0.21
S-5%	1 804.5	0	87.2	58.6	0.21
S-10%	1 709.5	0	174.3	58.4	0.21
S-15%	1 614.6	0	261.5	58.2	0.21

Notes: SP—Polycarboxylate superplasticizer; REF is the control group of pure cement system; Numbers after F and S are the volume ratios to cement; F—Blast furnace slag; S—Fly ash.

1.3 试验方法

1.3.1 堆积密度测试

采用 Wong 和 Kwan^[21] 提出的堆积密度湿测法测试拌合物的堆积密度。该方法采用悬臂式搅拌机制备水泥浆体。首先将混合均匀的减水剂和水倒入搅拌锅中，加入 1/2 干料搅拌 3 min，再将剩余干料均匀分成 4 份，依次加入搅拌机，每次加入后充分搅拌 3 min。将制备好的拌合物分 3 次装入模具 (模具尺寸 Φ50 mm×100 mm) 中，每次在跳桌上振动 25 次，直至装满。采用下式计算胶凝材料体系在该水胶比下的固体含量。在试验

开始时用水量基础上改变用水量，重复以上试验，直到获得最大的固体含量 $\phi_{\max}$ ，即为在该胶凝材料体系下的湿堆积密度^[21]：

$$\phi = \frac{V_s}{V} = \frac{M}{V(\rho_w u_w + \rho_c R_c + \rho_m R_m + \rho_s R_s)} \tag{1}$$

式中： ϕ 为拌合物的固体含量； V_s 为配合比中固体颗粒的体积 (m³)； V 为容器容积 (m³)； M 为容器中拌合物质量 (kg)； u_w 为配合比中水与固体体积的比值； ρ_w 、 ρ_c 、 ρ_m 和 ρ_s 分别为水、水泥、粉煤灰和矿粉的表观密度 (kg/m³)； R_c 、 R_m 和 R_s 分别为水泥、粉煤灰和矿粉占总固体体积的比例。

1.3.2 流变测试

将制备好的水泥浆体倒入流变仪容器中，采用美国 TA 公司生产的 HR-30 流变仪测试每组浆体的剪切应力与剪切速率曲线。流变仪容器内径为 40 mm，高度为 100 mm，转子的直径为 30 mm，叶片高度为 60 mm。测试程序如图 2 所示。首先在 80 s⁻¹ 的剪切速率预剪切 60 s，停止剪切 30 s，然后剪切速率从 10 s⁻¹ 升至 80 s⁻¹，再从 80 s⁻¹ 降至 0 s⁻¹，每个剪切速率的剪切时间为 20 s，每 1 s 采集一次数据，取各剪切速率下的稳态剪切应力为该剪切速率的剪切应力。

采用下式的 Herchel-Bulkley(H-B) 模型对流变仪加载程序中下降阶段的剪切速率-剪切应力曲线进行拟合^[22]：

$$\tau = \tau_p + K\dot{\gamma}^n \tag{2}$$

采用下式计算浆体的塑性黏度^[23]：

$$\mu_p = \frac{3K}{n+2} \dot{\gamma}_{\max}^{n-1} \tag{3}$$

式中： τ 为剪切应力 (Pa)； τ_p 为净浆的屈服应力 (Pa)； K 为稠度因子 (Pa·s^{*n*})； $\dot{\gamma}$ 为剪切速率 (s⁻¹)； n 为流变指数， $n > 1$ 时，为剪切增稠流体， $n < 1$ 时，为剪切稀化流体； μ_p 为净浆的塑性黏度 (Pa·s)。

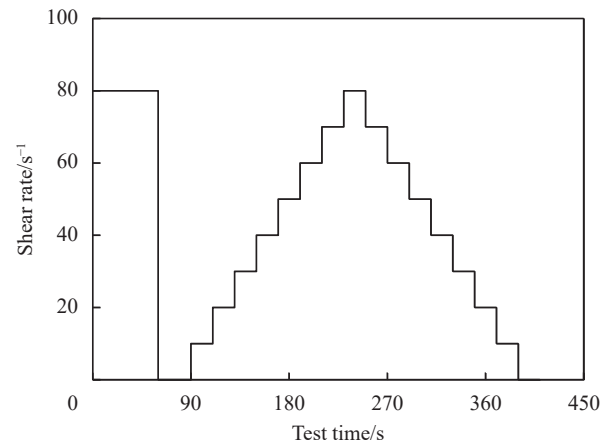


图2 水泥浆体流变性能测试程序

Fig. 2 Test procedure for rheological properties of cement pastes

1.3.3 总有机碳吸附试验

采用德国耶拿分析仪器股份公司生产的 multi N/C2100 总有机碳分析仪测试水泥浆体中总有机碳 (Total organic carbon, TOC) 含量，评估不同胶凝材料体系中减水剂在水泥颗粒表面的吸附量。同时测定不加减水剂的水泥浆体孔溶液中总有机碳含量，消除水泥和水中有机碳对结果的影响^[24-25]。

水泥浆体中离心液的提取方法：将制备的新拌水泥浆体放入离心机中，在 9 000 rad/s 的转速下离心 5 min，然后用 0.45 μm 的滤网过滤上清液。将过滤后的上清液用 1 mol/L 的稀盐酸按照 1 : 1 稀释，消除滤液中无机碳的影响，最后用去离子水稀释 20 倍。聚羧酸高效减水剂在水泥颗粒表面的吸附量用下式计算：

$$\Gamma = \frac{V_{SP}(C_0 - (C_1 - C_2))}{m} \tag{4}$$

式中： Γ 为减水剂 (Polycarboxylate superplasticizer, SP) 在水泥颗粒上的单位吸附量 (mg/g)； V_{SP} 为溶液体积 (mL)； C_0 和 C_1 分别为吸附前后 SP 溶液中有机碳的浓度 (g/mL)； C_2 为不加减水剂水泥浆体中有机碳浓度 (g/mL)； m 为水泥的质量 (g)。

2 试验结果及讨论

2.1 水泥浆体的堆积密度

矿粉和粉煤灰对水泥浆体堆积密度影响如图 3 所示。可以看出，随着矿粉和粉煤灰掺量的增加，水泥浆体堆积密度整体呈现增大的趋势。这主要是由于试验中所使用的矿粉和粉煤灰都属于微米级颗粒，其掺入到水泥颗粒中能优化复合胶凝材料体系粒径分布，减少水泥颗粒间的空隙，从而提高水泥浆体拌合物的堆积密度。相同体积取代量下，水泥-粉煤灰体系的浆体堆积密度大于水泥-矿粉体系，这主要是由于相比于矿粉颗粒，粉煤灰 1~10 μm 粒径更多，并且粉煤灰整体粒径分布更均匀，且粒径为均匀的球形颗粒，能减少颗粒间的摩擦阻力，更好地发挥“滚珠效应”，在水泥浆体中起到一定的润滑作用，减小水泥浆体内部颗粒间的内摩擦阻力^[26]，在堆积过程中，能够达到更致密的堆积状态。

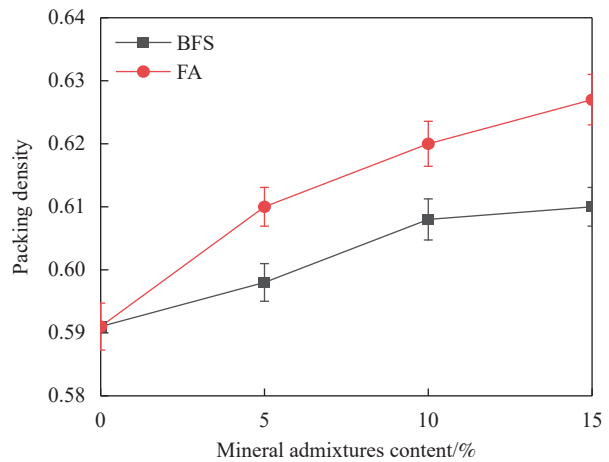


图3 矿粉和粉煤灰掺量对水泥浆体堆积密度影响

Fig. 3 Effect of blast furnace slag and fly ash on packing density of cement pastes

2.2 水泥浆体的流变行为

试验得到 7 组水泥浆体配合比加载程序下降阶段的剪切速率-剪切应力曲线如图 4 所示。根据 Herschel-Bulkley 流体模型拟合得到的各组水泥浆体流变参数如图 5 所示。单掺矿粉时，水泥浆体的屈服应力和塑性黏度随着矿粉掺量的增加而减小，水泥浆体流变指数都大于 1 且随着矿粉掺量的增加而增大，说明矿粉不会改变水泥浆体的流体特性，但水泥浆体的剪切增稠现象随着矿粉掺量的增加而增大。这主要是由于相比于水泥颗粒，矿粉粒径较小且分布均匀，能有效填充于水泥颗

粒之间，释放出更多的自由水，增加水泥颗粒间的润滑作用，改善水泥浆体的流动性能，降低水泥浆体的屈服应力和塑性黏度。

单掺粉煤灰时，水泥浆体的屈服应力和塑性黏度变化趋势与单掺矿粉相同，水泥浆体的屈服应力和塑性黏度随着粉煤灰掺量的增加而减小，在相同掺量下，水泥-粉煤灰体系屈服应力和塑性黏度降低幅度大于水泥-矿粉体系。水泥浆体流变指数都大于1且随着粉煤灰掺量的增加而减小，说明粉煤灰同样不会改变水泥浆体的流体特性，但水泥浆体的剪切增稠现象随着粉煤灰掺量的增加而减小。一方面粉煤灰表面呈圆球状，在水泥浆体内可发挥“滚珠效应”，其“滚珠效应”随着粉煤灰掺量的增加而增大；另一方面粉煤灰颗粒中1~10 μm的颗粒占比大于水泥颗粒，掺入后会改善复合胶凝体系颗粒的粒径分布，增大堆积密实度，从而有更多存在于水泥颗粒间的自由水，

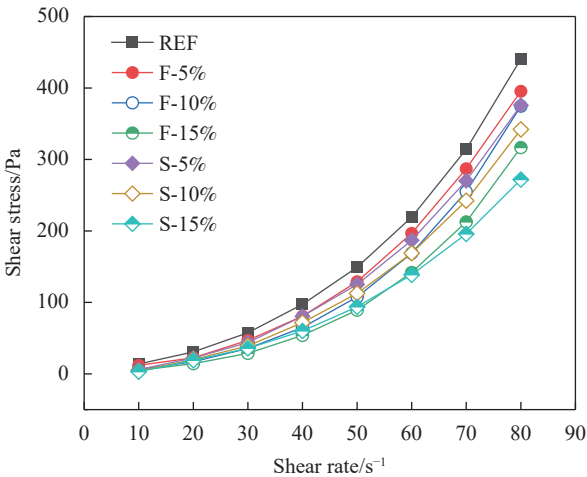


图4 矿粉和粉煤灰掺量对水泥浆体流变曲线影响

Fig. 4 Effect of blast furnace slag and fly ash on rheological curves of cement pastes

提高了浆体的流动性能，降低水泥浆体的屈服应力和塑性黏度，同时降低了剪切增稠现象。

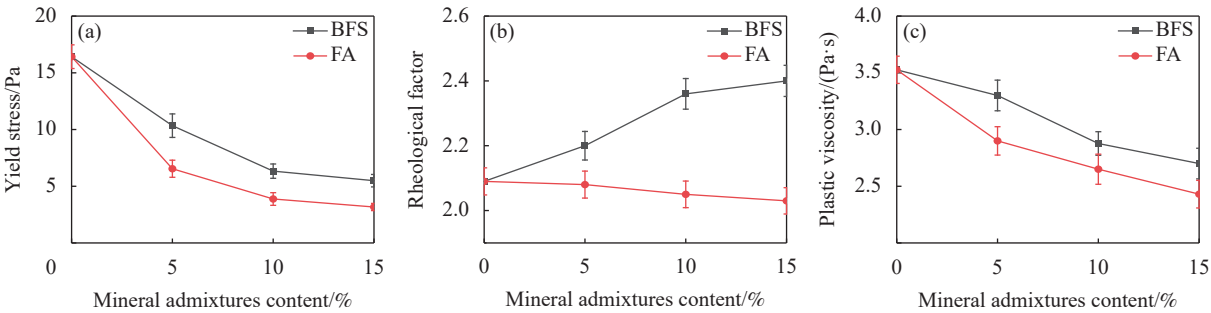


图5 矿粉和粉煤灰掺量对水泥浆体流变参数影响

Fig. 5 Effect of blast furnace slag and fly ash on rheological parameters of cement paste

2.3 减水剂的等温吸附

减水剂的等温吸附曲线是指在恒定温度下，对不同减水剂掺量下的水泥浆体进行总有机碳吸附试验，以每单位质量水泥颗粒表面的减水剂吸附量作为残留在水溶液中减水剂量的函数作图来呈现^[27]。

本文所研究的7组复合凝胶材料体系水泥浆体等温吸附曲线如图6所示。可以看出，水泥-矿粉和水泥-粉煤灰体系水泥浆体与纯水泥体系的等温吸附曲线变化趋势相同，即随着减水剂掺量的增加，胶凝材料颗粒表面的减水剂吸附量与残留在溶液中的减水剂呈线性增长趋势，当达到某一临界掺量时，继续增加减水剂含量，胶凝材料颗粒表面减水剂吸附量将达到饱和。不同胶凝材料体系对减水剂具有不同的等温吸附结果，相同减水剂掺量下水泥-粉煤灰体系具有最高的吸附量，

其次为水泥-矿粉体系，纯水泥体系吸附量最低，该现象随着减水剂掺量和取代量的增加逐渐显著，并且最大吸附量随着矿粉和粉煤灰掺量的增加而增加。这主要是由于矿粉和粉煤灰的比表面积大于水泥，随着矿粉和粉煤灰掺量的增加，复合胶凝材料体系的总比表面积增大，减水剂在胶凝材料颗粒表面达到饱和覆盖率所需的分子数量增多，使得复合胶凝材料体系中减水剂在水泥颗粒表面的饱和吸附量大于纯水泥体系。由于粉煤灰的比表面积大于矿粉，因此水泥-粉煤灰体系的减水剂吸附量大于水泥-矿粉体系。

为了更加直观反应减水剂掺量对不同胶凝材料体系水泥浆体吸附情况，采用减水剂掺量的饱和覆盖率与相对掺量变化作图，并采用类似于Langmuir单分子层吸附模型对减水剂在胶凝材料颗粒表面吸附行为进行拟合，其表达式如下：

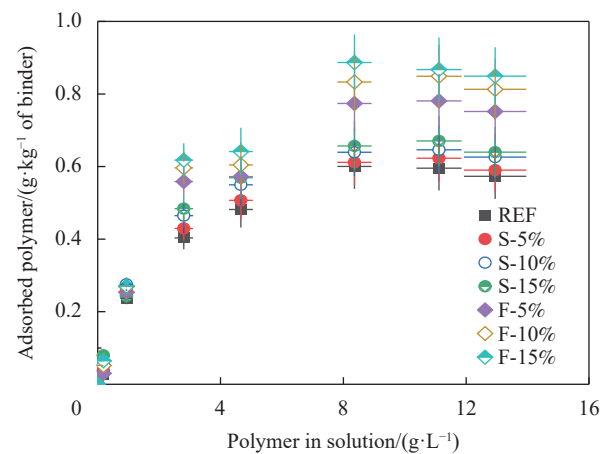


图 6 矿粉和粉煤灰掺量对水泥浆体等温吸附曲线的影响

Fig. 6 Effect of blast furnace slag and fly ash on isothermal adsorption curves of cement paste

$$\theta = \frac{\kappa D_{\text{rsp}}}{1 + \kappa D_{\text{rsp}}} \tag{5}$$

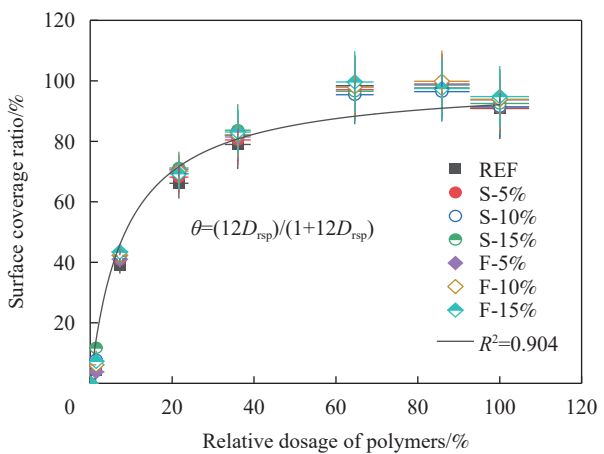
式中： θ 为减水剂在胶凝材料颗粒表面的覆盖率； D_{rsp} 为减水剂的相对掺量（ $D_{\text{rsp}} = D_{\text{sp}}/D_{\text{sat}}$ ，其中， D_{sp} 是减水剂相对胶凝材料的质量掺量， D_{sat} 是减水剂的饱和掺量，通过等温吸附曲线可知，本文所研究 7 组胶凝材料体系饱和掺量如表 3 所示）； κ 为与吸附-脱附平衡速率常数具有相似物理意义的参数。

表 3 减水剂在不同胶凝材料体系中的饱和掺量 D_{sat}
Table 3 Saturated dosage of D_{sat} SP in different cementitious material systems

Sample	D_{sat}
REF	0.61
S-5%	0.79
S-10%	0.85
S-15%	0.89
F-5%	0.63
F-10%	0.67
F-15%	0.68

减水剂在不同胶凝材料体系中表面覆盖率随其相对掺量变化如图 7 所示。可以看出，Langmuir 单分子层吸附模型适用于水泥-矿粉和水泥-粉煤灰体系，可以较好地反映减水剂在不同胶凝材料体系中的吸附行为。对于本文所研究的水泥-矿粉和水泥-粉煤灰体系，胶凝材料组成不会影响与吸附-脱附平衡速率常数具有相似物理意义参数 κ 值的大小，该值只与减水剂性质有关，本试验所用的减水剂 κ 的拟合值为 12。

胶凝材料颗粒表面间的分开距离与减水剂在水泥颗粒表面的覆盖率以及减水剂本身的动力学



θ —Coverage rate of the superplasticizer on the surface of the cemented material particles; D_{rsp} —Relative content of the superplasticizer; R^2 —Degree of fit

图 7 减水剂表面覆盖率随其相对掺量（即实际掺量与饱和掺量之比）的变化

Fig. 7 Surface coverage of polymers in SP as a function of its relative dosage (i.e., the ratio between the real dosage and the saturated dosage of SP)

半径有关^[27-28]，其统计分布关系如下：

$$\frac{1}{H^2} = \frac{\theta^2}{H_p^2} + \frac{8\theta(1-\theta)}{(H_p + H_0)^2} + \frac{(1-\theta)^2}{H_0^2} \tag{6}$$

式中： H 为胶凝颗粒表面分开距离（nm）； H_p 为减水剂饱和和吸附在颗粒表面后表面间的分开距离，约等于减水剂中聚合物动力学半径的 4 倍，本文取 6.4 nm^[28]； H_0 为不掺减水剂胶凝材料颗粒表面间分开距离，本文取 1 nm^[28]。

计算得到的不同体系中胶凝材料颗粒间表面分开距离如图 8(a) 所示，可以看出，随着减水剂掺量的增加，胶凝材料颗粒间表面分开距离呈现先迅速增大后趋于恒定的趋势，并且水泥-矿粉和水泥-粉煤灰体系与纯水泥体系变化趋势相同。为了更加直观体现在不同减水剂掺量下，胶凝材料组成对颗粒表面间分开距离的影响，以纯水泥体系中胶凝材料颗粒间分开距离为对照组，得到胶凝材料颗粒间相对表面分开距离如图 8(b) 所示，以分析减水剂掺量和胶凝材料组成对颗粒相对表面间分开距离影响，可以看出在不同减水剂掺量下，虽然水泥-矿粉和水泥-粉煤灰体系对减水剂吸附量影响较大，但对胶凝材料颗粒相对表面间分开距离影响较小。

3 流变参数模型

3.1 堆积密度模型

当复合颗粒体系的颗粒尺寸分布和不同粒径

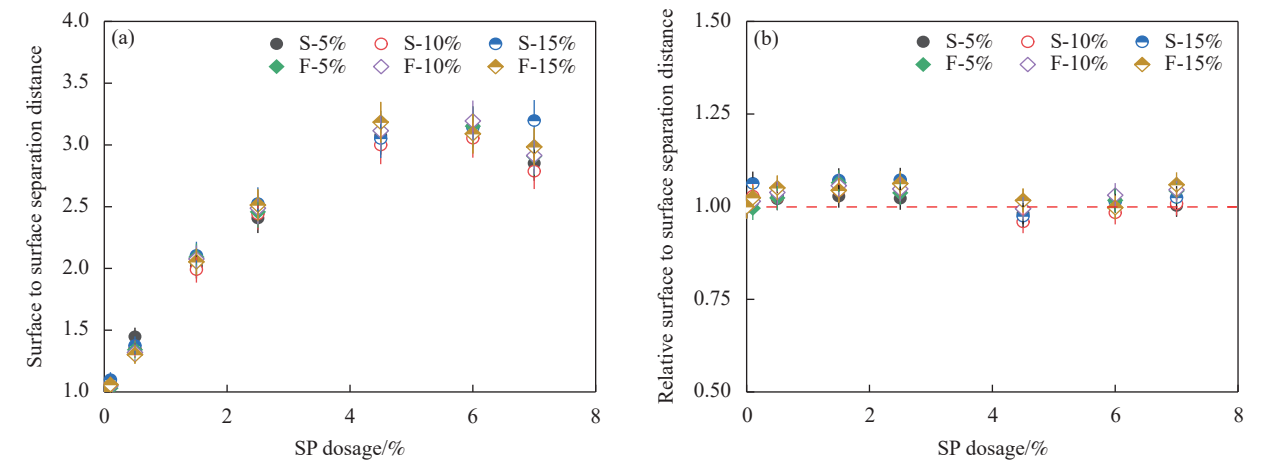


图 8 减水剂掺量对不同体系胶凝材料颗粒相对表面间分开距离的影响：(a) 颗粒表面间分开距离；(b) 复合胶凝材料体系相对于水泥颗粒的表面分离距离

Fig. 8 Effect of SP dosages on the separation distance between the relative surfaces of cementitious materials of different systems: (a) Distance between particle surfaces; (b) Surface separation distance of the composite cementitious material system relative to the cement particles

的最大堆积密度已知时，该复合颗粒体系的理论最大堆积密度可以根据堆积密度模型计算。Kwan 等^[29-30]在 De Larrard^[31]提出的可压缩堆积模型基础之上，提出了 3-Parameter Model (简称 3-

PM 模型)，该模型同时考虑了“墙壁效应”、“松开效应”和“楔形效应”，使预测结果更加接近真实情况，其表达式如下：

$$\varphi_{i3-PM} = \frac{1}{\sum_{k=1}^n \frac{y_k}{\varphi_k} - \sum_{j=1}^{i-1} (1 - a_{ij}) \frac{y_j}{\varphi_j} [1 - c_{ij}(3.8^{y_j} - 1)] - \sum_{j=i+1}^n (1 - b_{ij})(1 - \varphi_j) \frac{y_j}{\varphi_j} [1 - c_{ij}(2.6^{y_j} - 1)]} \quad (7)$$

式中： y_i 为*i*类尺寸颗粒的体积分数， $\sum_{i=1}^n y_i = 1$ ； φ_i 为*i*类尺寸颗粒的最大堆积密度； a_{ij} 、 b_{ij} 和 c_{ij} 分别为 3-PM 模型中的“松开效应”、“墙壁效应”和“楔形效应”，具体计算方法可以参考文献^[32]。

应力，表达式如下：

$$\tau_p = f_{\sigma,\Delta}^* \frac{A_0 a^* \phi (\phi - \phi_{perc})^2}{d^2 H^2 \phi_{cm} (\phi_{cm} - \phi)} \quad (8)$$

本文所研究 7 组复合凝胶材料体系水泥浆体堆积密度的计算值与试验值之间关系如图 9 所示。可以看出，3-PM 模型计算得到的堆积密度与通过试验得到的堆积密度有较高的相关性。因此，在保证矿粉和粉煤灰化学成分不变的情况下，可以通过各种胶凝材料的占比和其颗粒尺寸分布来准确估计水泥-矿粉和水泥-粉煤灰体系下复合胶凝材料体系的最大堆积密度。

式中： τ_p 为悬浮液的屈服应力 (Pa)； A_0 为非延迟 Hamaker 常量，通常取值为 $1.6 \times 10^{-20} \text{ J}^{[2]}$ ； a^* 为接

3.2 流变参数

水泥浆体的屈服应力取决于颗粒间的凝胶作用力、颗粒的粒径分布和悬浮液中固相组分的体积分数^[2, 33-34]。Flatt 等^[33]基于第一性原理的方法建立了胶凝颗粒悬浮液体系屈服应力评估模型 (简称 YODEL 模型)。该模型认为，悬浮液中的凝胶作用力主要源于具有吸引力的范德华力相互作用。YODEL 模型可以准确预测水泥浆体悬浮液的屈服

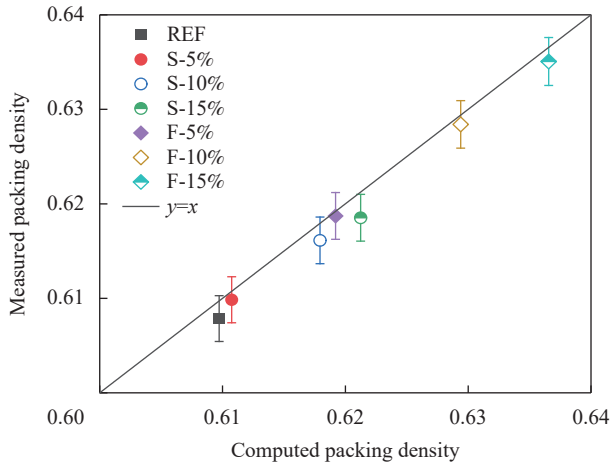


图 9 复合体系堆积密度计算值与试验值的关系
Fig. 9 Relationship between computed and measured packing density of cementitious particles

触点的曲率半径，取值在 300~500 nm 之间^[14]； d 为复合体系胶凝颗粒平均半径； ϕ 为悬浮液中凝胶颗粒的固相体积分数； ϕ_{perc} 为凝胶材料在悬浮液中的逾渗体积分，通常取值为 20%~40%^[35]； ϕ_{cm} 为不同复合胶凝材料体系的最大体积分，该值可通过 3-PM 模型计算得到； $f_{\sigma,\Delta}^*$ 为考虑胶凝材料体系粒径分布影响的显性函数^[36]。

水泥浆体的塑性黏度是水动力、胶体力和接触力在胶凝材料颗粒运动过程中复杂相互作用的结果^[37]。Ahmadah 等^[14]通过耦合颗粒粗糙度、间隙液黏度和颗粒表面间分开距离，得到了适用于不同减水剂用量和固相体积分下水泥浆体的黏度预测模型，表达式如下：

$$\mu_p \propto \mu_0 \frac{a^{*2}}{Hd} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{cm}}\right)^{-q_p} \tag{9}$$

式中： μ_0 为间隙液塑性黏度 (Pa·s)； q_p 为悬浮液指数，一般取 $3\phi_{cm}$ ^[34, 37]。

以纯水泥体系屈服应力和塑性黏度为基准，用水泥-矿粉和水泥-粉煤灰体系的相对屈服应力和塑性黏度来表示复合胶凝材料体系中各组物理化学性质对流变参数的影响。通过分析和现有研究表明，复合体系中胶凝材料的组成对式 (8) 和式 (9) 中的颗粒间分开距离 H 、曲率半径 a^* 和非延迟 Hamaker 常量 A_0 影响较小，且文中提到

7 组配合比中减水剂掺量和水胶比相同，各组的 μ_0 和 ϕ 相同，因此，在计算相对值时以上参数均可忽略不计。此时水泥浆体相对屈服应力和相对塑性黏度分别如下：

$$\tau_{p,r} = \frac{\tau_{pb}}{\tau_{pc}} = \frac{f_{b\sigma,\Delta}^* d_c^2 \phi_b (\phi_b - \phi_{perc})^2 \phi_{c_cm} (\phi_{c_cm} - \phi_c)}{f_{c\sigma,\Delta}^* d_b^2 \phi_c (\phi_c - \phi_{perc})^2 \phi_{b_cm} (\phi_{b_cm} - \phi_b)} \tag{10}$$

$$\mu_{p,r} = \frac{d_c}{d_b} \left[\left(1 - \frac{\phi_c}{\phi_{c_cm}}\right)^{3\phi_{c_cm}} \middle/ \left(1 - \frac{\phi_b}{\phi_{b_cm}}\right)^{3\phi_{b_cm}} \right] \tag{11}$$

式中： $\tau_{p,r}$ 为水泥浆体相对屈服应力； $\mu_{p,r}$ 为水泥浆体相对塑性黏度；下标 c 和 b 分别代表纯水泥体系和复合胶凝材料体系。

本文所研究 7 组复合凝胶材料体系水泥浆体相对屈服应力和塑性黏度计算值与试验值的关系如图 10 所示。可见，相对屈服应力和塑性黏度计算值与试验值之间具有较高的吻合度。证明了纯水泥体系最大堆积密度和尺寸分布的基本特征同样适用于掺矿物掺合料的低水胶比水泥浆体系。结合前面提到的屈服应力和塑性黏度模型，可以根据胶凝材料的占比以及各自物理性能预测水泥浆体的屈服应力和塑性黏度，并且可以基于该预测方法，在原材料物理化学性能和配合比组成的角度，优化水泥浆体的流变参数。

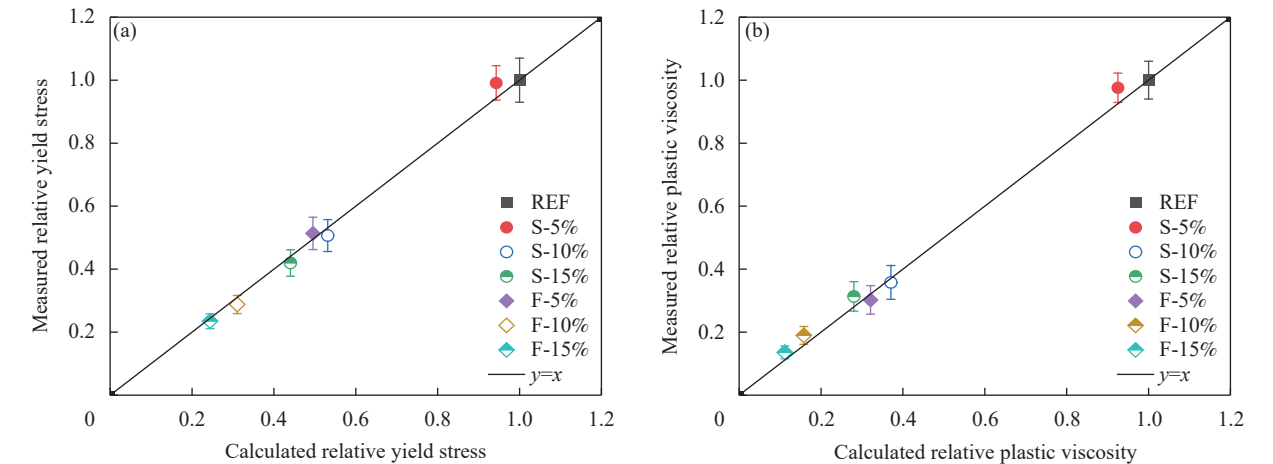


图 10 复合体系水泥浆体流变参数计算值与试验值的关系

Fig. 10 Relationship between calculated and experimental values of rheological parameters for blended systems

4 结论

(1) 对于水泥-矿粉和水泥-粉煤灰体系的低水胶比水泥浆体，当矿粉和粉煤灰体积掺量在 0%~15% 时，随着掺量的增加水泥浆体的屈服应

力和塑性黏度逐渐减小，堆积密度逐渐增大。当掺量为 15% 时，相比于纯水泥体系，水泥-矿粉体系屈服应力和塑性黏度分别降低 66.6%、23.5%，堆积密度增大 3.2%，水泥-粉煤灰体系屈服应力和

塑性黏度分别降低 80.7%、31.2%，堆积密度增大 6.1%。

(2) 对于水泥-矿粉和水泥-粉煤灰体系的低水胶比水泥浆体，复合胶凝材料体系中总比表面积的增加会提高减水剂在胶凝材料颗粒表面的饱和吸附量，但不会显著影响胶凝材料颗粒间表面分开距离与吸附-脱附平衡速率常数，对于本文所用减水剂的吸附-脱附平衡速率常数为 12。

(3) 基于纯水泥体系得到的屈服应力和塑性黏度模型同样适用于掺矿物掺合料，如矿粉、粉煤灰的低水胶比水泥浆体系，并且计算值与试验值之间具有较高的吻合度，可以基于配合比中胶凝材料组成、水胶比以及胶凝材料的体积占比、胶凝材料各组分的粒径分布、密度和比表面积等物理性能精准预测和优化低水胶比水泥浆体的屈服应力和塑性黏度。

参考文献:

- [1] 闫昊起. 基于绿色低碳发展的干寒腐蚀地区干硬性混凝土性能演变及寿命预测 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2023.
YAN Haoqi. Performance evolution and life prediction of stiff concrete in drycold corrosion area based on green and low-carbon development [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2023(in Chinese).
- [2] ZUO W Q, SHE W, LI W, et al. Effects of fineness and substitution ratio of limestone powder on yield stress of cement suspensions[J]. *Materials and Structures*, 2019, 52(4): 11-14.
- [3] BENTZ D P, ERRARIS C F, JONES S Z, et al. Limestone and silica powder replacements for cement: Early-age performance[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2017, 78: 43-56.
- [4] MUELLER F V, WALLEVIK O H, KHAYAT K H. Linking solid particle packing of Eco-SCC to material performance[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2014, 54: 117-125.
- [5] ZUO W Q, LIU J P, TIAN Q, et al. Norm method to define and evaluate robustness of self-compacting concrete due to component quantity variations[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 161(10): 246-253.
- [6] 刘宇, 黎梦圆, 阎培渝. 矿物掺合料对胶凝材料浆体流变性能和触变性的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(5): 594-601.
LIU Yu, LI Mengyuan, YAN Peiyu. Effect of mineral admixtures on rheological properties and thixotropy of binder paste[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 47(5): 594-601(in Chinese).
- [7] 熊蓉蓉, 龙广成, 谢友均, 等. 矿物掺合料对蒸养高强浆体抗压强度及孔结构的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(2): 175-181.
XIONG Rongrong, LONG Guangcheng, XIE Youjun, et al. Influence of mineral admixtures on compressive strength and pore structure of steam-cured high-strength cement paste[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 45(2): 175-181(in Chinese).
- [8] 褚洪岩, 蒋金洋, 李荷, 等. 环保型细集料对超高性能混凝土力学性能的影响 [J]. *材料导报*, 2020, 34(24): 24029-24033.
CHU Hongyan, JIANG Jinyang, LI He, et al. Effects of eco-friendly fine aggregates on mechanical properties of ultra-high performance concrete[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(24): 24029-24033(in Chinese).
- [9] 李传习, 王圣杰, 夏雨航, 等. 硅烷改性超高性能混凝土的流变性和强度 [J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(11): 2914-2923.
LI Chuanxi, WANG Shengjie, XIA Yuhang, et al. Rheology and strength of silane modified ultra-high performance concrete[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 51(11): 2914-2923(in Chinese).
- [10] WANG D H, SHI C J, WU Z M, et al. A review on ultra high performance concrete: Part II. Hydration, microstructure and properties[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 96: 368-377.
- [11] SHANAHAN N, TRAN V, WILLIAMS A, et al. Effect of SCM combinations on paste rheology and its relationship to particle characteristics of the mixture[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 123: 745-753.
- [12] WANG P G, FU H, ZUO W Q, et al. Effect of n-C-S-H-PCE and slag powder on the autogenous shrinkage of high-strength steam-free pipe pile concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 325: 126815.
- [13] HAN X F, FU H, LI G G, et al. Volume deformation of steam-cured concrete with slag during and after steam curing[J]. *Materials*, 2021, 14(7): 1647.
- [14] AHMADAH O, BESSAIES-BAY H, YAHIA A, et al. A new mix design method for low-environmental-impact blended cementitious materials: Optimization of the physical characteristics of powders for better rheological and mechanical properties[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 128: 104437.
- [15] JOHN V M, DAMINELI B L, QUATTRONE M, et al. Fillers in cementitious materials—Experience, recent advances and future potential[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 114: 65-78.
- [16] DAMINELI B L, JOHN V M, LAGERBLAD B, et al. Viscosity prediction of cement-filler suspensions using interference model: A route for binder efficiency enhancement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 84: 8-19.
- [17] ZUO W Q, WEI L S, DU Z X, et al. Design of robust self-compacting concrete based on analysis of component properties[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 301:

- 124063.
- [18] FEYS D, KHAYAT K H, KHATIB R. How do concrete rheology, tribology, flow rate and pipe radius influence pumping pressure?[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 66: 38-46.
- [19] DE FRANCA M S, CAZACLIU B, CARDOSO F A, et al. Influence of mixing process on mortars rheological behavior through rotational rheometry[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 223: 81-90.
- [20] HAFID H, OVARLEZ G, TOUSSAINT F, et al. Effect of particle morphological parameters on sand grains packing properties and rheology of model mortars[J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 80: 44-51.
- [21] WONG H H C, KWAN A K H. Packing density of cementitious materials: Part 1-measurement using a wet packing method[J]. *Materials and Structures*, 2008, 41: 689-701.
- [22] VANCE K, DAKHANE A, SANT G, et al. Observations on the rheological response of alkali activated fly ash suspensions: The role of activator type and concentration[J]. *Rheologica Acta*, 2014, 53(10): 843-855.
- [23] 汪玺玥. 超高性能水泥基材料流变行为及机理研究[D]. 南京: 东南大学, 2020.
- WANG Xiyue. Study on rheological behavior and mechanism of ultra high performance cement-based materials[D]. Nanjing: Southeast University, 2020(in Chinese).
- [24] HOT J, BESSAIES-BEY H, BRUMAUD C, et al. Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 63: 12-19.
- [25] PERROT A, LECOMPTE T, KHELIFI H, et al. Yield stress and bleeding of fresh cement pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(7): 937-944.
- [26] 王莉, 张颖. 建筑用混凝土中掺入粉煤灰后的滚珠效应与润滑性对比分析[J]. *科技通报*, 2017, 33(1): 154-158.
- WANG Li, ZHANG Ying. The ball effect and lubricity contrast analysis of concrete mixed with fly ash[J]. *Bulletin of Science and Technology*, 2017, 33(1): 154-158(in Chinese).
- [27] 左文强. 自密实混凝土鲁棒性与收缩性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2020.
- ZUO Wenqiang. Investigation of robustness and shrinkage of self-compacting concrete[D]. Nanjing: Southeast University, 2020(in Chinese).
- [28] ZUO W Q, BESSAIES-BEY H, TIAN Q, et al. Robustness of cement-based materials: From dosage variations to yield stress fluctuations[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 139: 106260.
- [29] KWAN A K H, CHAN K W, WONG V. A 3-parameter particle packing model incorporating the wedging effect[J]. *Powder Technology*, 2013, 237(3): 172-179.
- [30] WONG V, KWAN A K H. A 3-parameter model for packing density prediction of ternary mixes of spherical particles[J]. *Powder Technology*, 2014, 268(1): 357-367.
- [31] DE LARRARD F. Concrete mixture proportioning: A scientific approach[M]. London: CRC Press, 1999: 128-139.
- [32] ZUO W Q, LIU J P, TIAN Q, et al. Optimum design of low-binder self-compacting concrete based on particle packing theories[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 163: 938-948.
- [33] FLATT R J, BOWEN P. Yodel: A yield stress model for suspensions[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(4): 1244-1256.
- [34] ROUSSEL N, LEMAITRE A, FLATT R J, et al. Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art[J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(1): 77-84.
- [35] UKRAINCZYK N, THIEDEITZ M, KRANKEL T, et al. Modeling SAOS yield stress of cement suspensions: Microstructure-based computational approach[J]. *Materials*, 2020, 13(12): 2769.
- [36] ZUO W Q, ZHANG L Z, WANG P G, et al. A multi-scale approach for assessing the robustness of cement-based materials from a yield stress perspective[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 300: 123998.
- [37] ZUO W Q, ZHANG L Z, DU Z X, et al. Design of cement-based materials with robust viscosity: From polymer solution scale to concrete scale[J]. *Materials and Structures*, 2022, 55(7): 188.