

P

4P-53

石灰石混合材改善高铝水泥后期强度的研究

胡曙光 李悦[✓] 丁庆军
(武汉工业大学材料科学与工程学院)

172.726

摘要 研究石灰石作为混合材对高铝水泥强度的影响,探讨其水化作用机理.研究结果表明,适量的石灰石混合材不但可以稳定高铝水泥的早期强度,而且可以有效改善高铝水泥后期强度.

关键词 石灰石;混合材;高铝水泥;强度
中图法分类号 TU5

高铝水泥具有早期强度高、耐高温、抗硫酸盐及海水侵蚀能力强等许多优点,但其后期强度稳定性较差,这就大大限制了高铝水泥的应用范围.已有研究表明^[1-6],石灰石可以作为硅酸盐水泥的混合材,它在水泥的水化过程中与 C_3A 与 C_4AF 发生反应,生成单碳型水化碳铝(铁)酸钙,从而改善了硅酸盐水泥的一些性能.高铝水泥中掺入适量的石灰石同样有水化碳铝酸钙生成,可以缓和水化铝酸钙的晶型转变,从而改善高铝水泥的强度^[7,8].但是石灰石在这两种不同水泥中的作用机理是否相同,以及石灰石在高铝水泥中的反应机理如何,尚缺乏详尽报道,为此,笔者进行了研究.

1 原材料及试验方法

实验用石灰石和商品高铝水泥的化学组成^[1]见表1,高铝水泥的 XRD 分析见图1.铝酸盐矿物 CA 由 $CaCO_3$ 和 Al_2O_3 按摩尔比配合后压制成试饼在高温炉中(135℃)烧制,急冷后将熟料磨细,经甘油-乙醇法测定 f-CaO 为 0, XRD 检测其全部为 CA.实验中所用化学试剂均为分析纯,高铝水泥的基本物理性能及强度检测按 GB201-81 方法进行.

表1 高铝水泥和石灰石的化学组成(%)

| 原料 | 组 成 | | | | | | | 合计 |
|------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------|
| | 烧失量 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | |
| 石灰石 | 41.86 | 1.23 | 0.10 | - | 53.76 | 1.21 | - | 98.14 |
| 高铝水泥 | 1.02 | 13.53 | 48.57 | 2.24 | 32.28 | 0.24 | 0.23 | 98.11 |

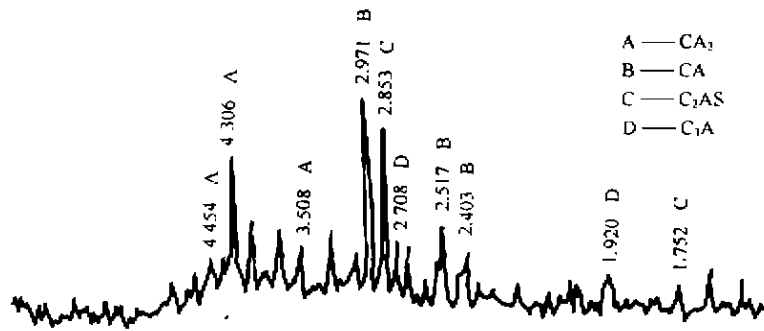


图1 高铝水泥的 XRD 图谱

收稿日期: 1997-05-20

第一作者: 男, 1957年生, 教授, 武汉工业大学材料科学与工程学院, 武汉, 430070

1) 文中涉及的组成、掺量等均为质量百分数.

2 实验结果及分析

2.1 微集料的种类对高铝水泥强度的影响

为了探讨不同种类的微集料对高铝水泥强度的影响,笔者在高铝水泥中分别掺加石灰石和石英砂作为混合材,进行力学强度对比实验(3 d).实验采用 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 净浆小试体,控制各组试样的比表面积相同,均为 $(3500 \pm 200)\text{ cm}^2/\text{g}$,试验结果如图 2 所示.

从图 2 可以看出,掺加适量石灰石可以明显提高高铝水泥 3 d 强度,当石灰石掺量小于 15% 时,高铝水泥的强度均比空白样有不同程度的提高,其中石灰石掺量在 5% 左右时,高铝水泥的强度达到最大值.掺石英砂的高铝水泥强度则随其掺量的增加一直呈下降趋势.该试验结果表明,在高铝水泥水化反应过程中,石灰石微集料可能参与了水化反应.因此笔者进一步研究了石灰石微集料对高铝水泥性能的影响.

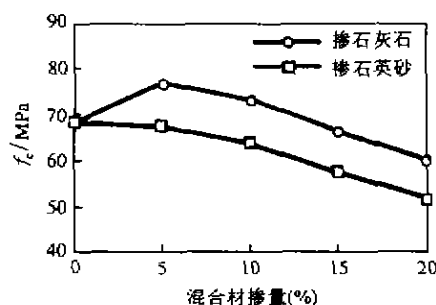


图 2 混合材掺量与试体强度(3 d)关系

2.2 石灰石掺量对高铝水泥物理性能的影响

根据净浆小试体强度试验结果,笔者进一步研究了石灰石掺量对高铝水泥的物理性能,特别是对不同龄期的强度的影响.试验采用 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 16\text{ cm}$ 胶砂试体,结果如表 2 和图 3,图 4 所示.

表 2 石灰石不同掺入量对高铝水泥物理性能的影响

| 编号 | 石灰石掺量 (%) | 标准稠度 (%) | 筛余(80 μm) (%) | 比表面积 $/\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | 凝结时间/h:min | |
|----|--------------|-------------|------------------------------|--|------------|------|
| | | | | | 初凝 | 终凝 |
| 1 | 0 | 26.0 | 1.8 | 3 460 | 1:42 | 2:35 |
| 2 | 5 | 26.4 | 2.0 | 3 750 | 1:18 | 2:23 |
| 3 | 10 | 26.0 | 1.8 | 3 600 | 1:42 | 2:43 |
| 4 | 15 | 27.0 | 2.0 | 3 700 | 2:29 | 3:12 |
| 5 | 20 | 29.0 | 2.4 | 3 600 | 2:22 | 3:02 |

从表 2 可以看出,高铝水泥中掺加一定量的石灰石(本试验的最大值为 20%)以后,标准稠度用水量和凝结时间等物理性能均正常.

从图 3 可以看出,1 d, 3 d 两个龄期的抗压强度开始时随石灰石掺量的增加而提高,当石灰石掺量超过一定值后(本实验值为 5%),抗压强度随之降低,这说明石灰石掺量在一定范围时可以显著提高高铝水泥的早期强度.本实验的石灰石最佳掺量为 5% 左右.值得注意的是,28 d 龄期的抗压强度随着石灰石掺量的增加不但没降低,反而一直呈上升趋势.在一定石灰石掺量范围内(本实验值为 20%),石灰石掺量越多,抗压强度越高,当石灰石掺量为 20%,抗压强度达到最大值,比纯高铝水泥的 3 d 强度提高了 22%.另外,从图 4 可以看出,随石灰石掺量的增加,1 d, 3 d 两个龄期

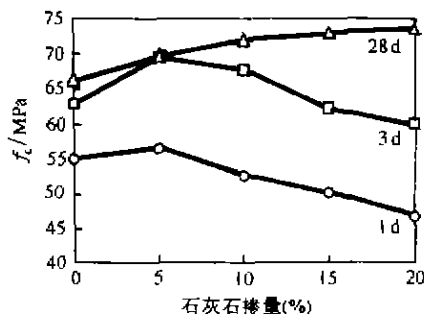


图 3 抗压强度随石灰石掺量的变化

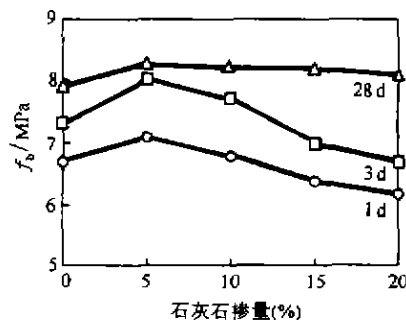


图 4 抗折强度随石灰石掺量的变化

的抗折强度变化规律与抗压强度的变化规律基本相同,在适宜石灰石掺量范围内,早期抗折强度明显大于纯高铝水泥相应的抗折强度.28 d 龄期的抗折强度在全部石灰石掺量范围内始终高于纯高铝水泥 3 d 的抗折强度.由此可见,石灰石微集料对于提高高铝水泥的后期强度具有十分明显的作用.

2.3 水化机理研究

众所周知,高铝水泥是以 3 d 强度确定标号.由于高铝水泥水化产物 CAH_{10} 和 C_2AH_8 会发生晶型转化,由片状结构转化为立方体结构的 C_3AH_6 时放出大量的结晶水,引起强度倒缩,所以要求高铝水泥的 28 d 强度不低于 3 d 强度.但事实上,一些高铝水泥的 28 d 强度往往低于 3 d 强度,这在一定程度上影响了该品种水泥的工程应用范围.根据笔者的试验结果可以看出,在高铝水泥中掺加适量的石灰石则能有效地提高高铝水泥的后期强度,对于其他物理性能也无不良影响.所以掺加石灰石微集料可以帮助解决高铝水泥后期强度倒缩问题.

为了探讨水化反应机理,笔者对纯高铝水泥(1[#])和掺 10% 石灰石的高铝水泥(2[#])3 d 水化试样进行了 XRD 测试(见图 5).结果发现,纯高铝水泥 3 d 水化产物以 CAH_{10} 、 C_2AH_8 和 C_3AH_6 为

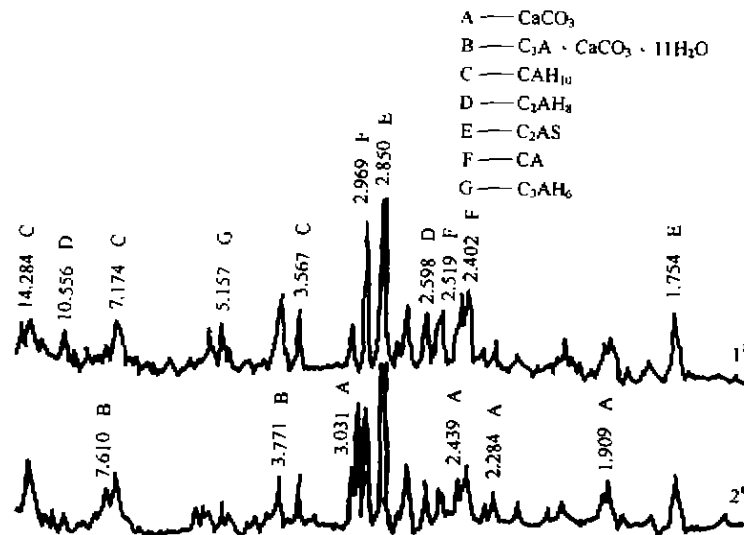
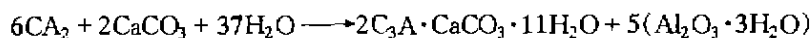
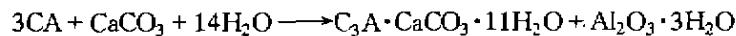


图 5 纯高铝水泥(1[#])和掺 10% 石灰石的高铝水泥(2[#])3 d 水化样 XRD 图谱

主,同时尚残存一些未水化的 CA 和 C_2AS 等矿物;而掺 10% 石灰石的高铝水泥 3 d 水化样中出现了单碳型水化碳铝酸钙 $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ 的衍射峰,而且 C_3AH_6 的衍射峰强度降低,说明其总量已经减少.

为了进一步研究铝酸盐矿物与碳酸钙的水化反应作用,笔者用 CA 单矿与 $CaCO_3$ 试剂按摩尔比 1:1 配合混匀,在 20℃, $W/C=0.5$ 的条件下水化 3 d.水化样在真空条件下保存(真空度为 1.01×10^5 Pa),以防止其碳化.CA 单矿和混合料水化样的 XRD 测试结果示于图 6.

从图 6 可以看出,CA 单矿在 20℃ 条件下水化产物主要为 CAH_{10} .另外还残存一些未水化的 CA 单矿.掺加 $CaCO_3$ 以后的水化产物除了有 CAH_{10} 之外,还有较多的 $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ 和 $Al(OH)_3$ 出现,未水化的 CA 单矿量明显减少.另外由于水化样的量较少,水化放热使温度变化值较低,不足以使 CAH_{10} 转化为 C_3AH_6 ,所以未出现高铝水泥水化中出现的 C_3AH_6 .以上水化反应可以表示为:



水化反应形成的单碳型水化碳铝酸钙为六方板状晶体,它可以与其他水化产物相互搭接,构成浆体结构骨架,而反应生产的氢氧化铝呈凝胶状,填充于结构骨架的内部,使水泥石结构趋于密实,

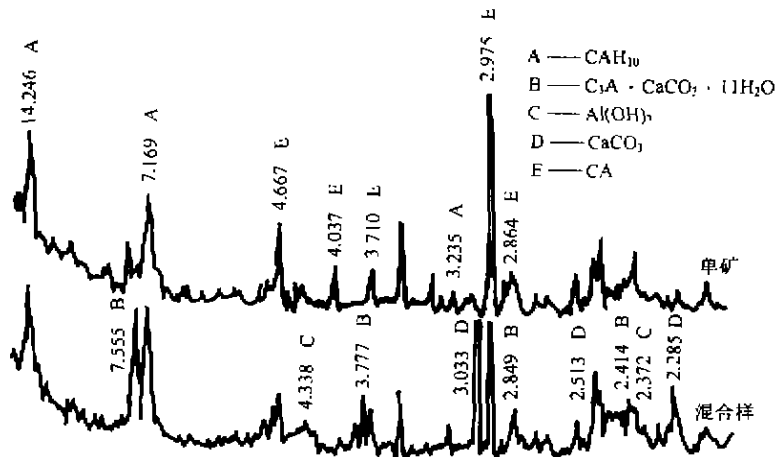


图6 CA单矿和混合料3d水化样XRD图谱

如此可提高水泥石的强度和耐久性.另外,单碳型水化碳铝酸钙的生成,消耗了一定量的铝酸盐矿物,减少了 CAH_{10} 和 C_2AH_8 等水化铝酸钙的生成量,从而削弱了系统中总的晶型转化作用,有效抑制了后期强度倒缩.

笔者通过扫描电镜观察掺10%石灰石和石英砂的高铝水泥3d水化样的显微结构,发现掺石灰石的高铝水泥整体结构比掺石英砂的高铝水泥结构致密,石灰石颗粒的边缘与周围粘结得很好,边界已不清楚,这表明在石灰石边界上已发生了化学反应,而石英砂表面光滑,周围没有反应物生成(见图7,图8).

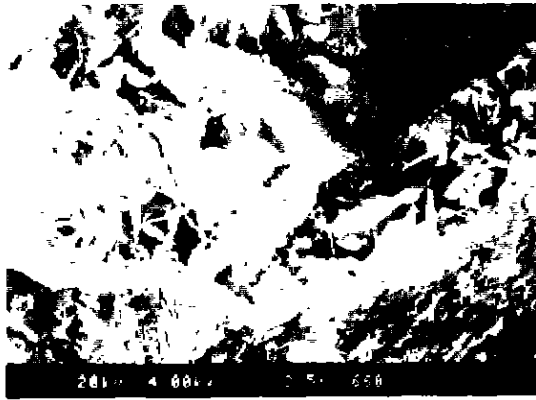


图7 掺石灰石的高铝水泥3d水化样SEM



图8 掺石英砂的高铝水泥3d水化样SEM

3 结论

1. 在高铝水泥中掺加适量的石灰石混合材不但可以稳定高铝水泥的早期强度,而且还能抑制高铝水泥后期强度倒缩,这对于改善高铝水泥的性能具有十分重要的意义.

2. 石灰石抑制高铝水泥后期强度倒缩的主要原因是:石灰石和高铝水泥中的铝酸盐矿物 CA 、 CA_2 等在早期水化过程中发生了化学反应,消耗了一定量的铝酸盐矿物,减少了 CAH_{10} 和 C_2AH_8 等水化铝酸钙的生成量,从而削弱了系统中总的晶型转化作用,有效抑制了后期强度倒缩.

3. 石灰石和高铝水泥的水化反应产物为单碳型水化碳铝酸钙和氢氧化铝凝胶,其中水化碳铝酸钙与其他水化产物可以相互搭接,构成浆体结构骨架,而氢氧化铝凝胶填充于骨架内部,如此提高了水泥石强度和结构的密实性.

参 考 文 献

- 1 John B. Further hydration investigations involving Portland cement and the substitution of limestone for gypsum. *World Cement*, 1983, (10):383
- 2 Soroka I, Setter N. The effect of fillers on strength of cement mortars. *Cem Conc Res*, 1977, 7(4):499
- 3 Kuzel H J, Pollmann H. Hydration of C_3A in the presence of $Ca(OH)_2$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ and $CaCO_3$. *Cem Conc Res*, 1991, 21(5):885
- 4 胡曙光,李悦,陈卫军,等.石灰石混合材掺量对水泥性能的影响. *水泥工程*, 1996, (2):22
- 5 童三多.介绍一种新型的通用水泥——石灰石硅酸盐水泥. *当代水泥*, 1994, (1):34
- 6 李悦,胡曙光,杨德坡.铝酸盐矿物与碳酸钙的水化活性作用. *河北理工学院学报*, 1996, 18(2):54
- 7 George C M.高铝水泥近期(1974~1979)文献的评述.第七届国际水泥化学会议论文选集.北京:中国建筑工业出版社,1985 431
- 8 沈威,黄文熙,闵盘荣编. *水泥工艺学*.武汉:武汉工业大学出版社,1991 284

Studies to Improve the Long-term Strength of Alumina Cement by Limestone Addition

Hu Shuguang Li Yue Ding Qingjun

(College of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, 430070)

Abstract The effects of limestone addition on the strength of alumina cement and the hydration mechanism have been investigated. The results show that the proper addition of limestone not only can stabilize the early strength but also effectively improve the long-term strength of alumina cement.

Key words limestone; addition; alumina cement; strength

中国建筑学会建筑材料学术委员会学术年会暨第六届委员会成立大会在上海同济大学召开

中国建筑学会建筑材料学术委员会学术年会暨第六届委员会成立大会于 1997 年 11 月 10~12 日在上海同济大学举行.参加会议的全国各地代表有 150 余人.大会论文集共收入论文 63 篇,共分 7 个专题:(1) 新型墙体材料;(2) 建筑防水技术;(3) 建筑砌块;(4) 混凝土基本理论及应用;(5) 粉煤灰综合利用;(6) 轻骨料及轻骨料混凝土;(7) 建筑装饰.

会议的宗旨是:“促进建材科技进步,加快科技成果转化,推动建材产业发展”.会上,我国建材学术界著名专家吴中伟院士、唐明述院士和吴科如教授作了特邀报告,各专业委员会进行了专题综述报告,并按专业分组进行了学术交流.

会上对建筑材料学术委员会进行了换届,成立了以何星华为主任的第六届委员会.