

46-53

烧页岩混合材对水泥浆体孔结构的影响

卢健 徐家宝
(建筑材料工程系)

TQ172.13

摘要 通过对掺烧页岩混合材水泥浆体的孔结构测试,说明了烧页岩混合材对水泥浆体孔结构的影响,并从孔结构变化的角度解释了烧页岩混合材对水泥强度的影响,对火山灰质类混合材的应用提供了一定的实验和理论依据。

关键词 烧页岩混合材, 孔结构, 水泥强度

中图法分类号 TQ172.41、TQ172.13

我国水泥工业的发展,特别是近年来乡镇中、小水泥厂的大量出现,使水泥用混合材十分紧缺。广泛开发和利用地方混合材资源,即可解决中、小型水泥厂生产的需要,又可改善水泥中的某些性能,还可以节约能源、增加产量,具有一定的经济和社会效益。

页岩在我国是一种极普遍、丰富的矿石资源,经煅烧后,其中的粘土类矿物脱水、分解形成具有活性的水泥混合材。本文研究了烧页岩混合材对水泥浆体孔结构的影响,并从孔结构变化,阐述了烧页岩混合材对水泥强度的影响。

1 试验用原材料

1.1 水泥熟料和石膏

试验用水泥熟料为万县水泥厂425号硅酸盐水泥熟料,其化学组成和矿物组成见表1。

表1 水泥化学组成和矿物组成

化学组成(%)							矿物组成(%)					
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	其余	烧失量	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	f=C	AH
63.80	20.70	5.02	3.80	2.10	0.88	3.70	50.34	21.38	6.86	17.55	3.17	0.88

石膏为万县石膏,其化学组成见表2。

表2 石膏化学组成(%)

SO ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	结合水
43.00	39.50	2.50	1.15	0.33	0.41	10.00

* 收稿日期:1993-12-07.

卢健,男,1959年生,讲师,重庆建筑大学建筑材料工程系(630045).

水泥熟料中掺5%的石膏所配水泥的技术性能见表3。

表3 水泥的技术性能

密度 (g/cm ³)	筛余量 (%)	标准稠度 (%)	凝结时间(h:min)		安定性	抗折强度(MPa)			抗压强度(MPa)		
			初凝	终凝		3d	7d	28d	3d	7d	28d
3.17	6.20	25.10	3:45	6:26	合格	5.2	6.2	8.0	24.8	34.9	49.6

1.2 页岩

试验用页岩为万县水泥厂页岩,其化学组成和矿物组成见表4。

表4 页岩化学组成和矿物组成

化学组成(%)							矿物组成(%)	
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	其余	烧失量	主要矿物	次要矿物
63.70	15.96	5.80	3.56	3.40	4.70	3.21	伊利石、石英、长石	高岭石、蒙脱石、方解石、赤铁矿

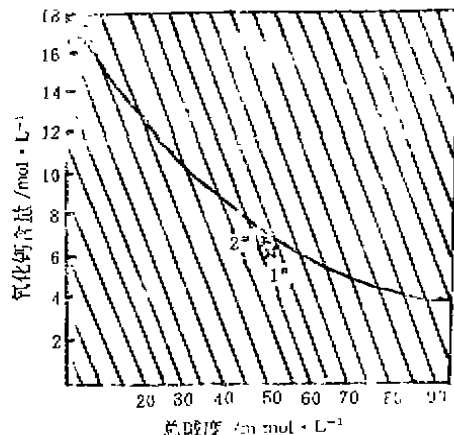
2 烧页岩的火山灰性

页岩的煅烧条件为:粒度为40~60mm;煅烧温度850~900℃,煅烧时间2h。

烧页岩活性测定按 GB2487-81 试验方法进行,其结果见图1和表5。

从图1中看出,测定点落在曲线下方,说明其火山灰性合格。

表5中为掺30%的烧页岩混合材水泥的28d 抗压强度与纯硅酸盐水泥28d 抗压强度(见表3 R=49.6MPa)的比值,即



注:1*为煅烧温度为850℃试样
2*为煅烧温度为900℃试样

图1 火山灰活性图

$$A = \frac{R_1}{R_2} \times 100\% = \begin{cases} \text{1号样} & \frac{40.5}{49.6} \times 100\% = 8.2\% > 62\% \\ \text{2号样} & \frac{41}{49.6} \times 100\% = 83\% > 62\% \end{cases}$$

其中R₁——掺30%烧页岩水泥28d 抗压强度值

R₂——纯硅酸水泥28d 抗压强度值

表5 烧页岩活性测定

煅烧温度 (°C)	火山灰性				强度(MPa)					
	Cao含量 (mmol/L)	总碱度[OH ⁻] (mmol/L)	$\frac{[OH^-]}{[CaO]}$ 比值	火山灰性 判断	抗折强度			抗压强度		
					3d	7d	28d	3d	7d	38d
850 C (1#)	6.13	62.50	10.19	合格	4.2	5.3	6.8	17.5	25.0	40.5
900 C 2(#)	6.60	63.30	9.59	合格	4.2	5.2	6.3	18.0	25.1	41.0

说明烧页岩符合火山灰质混合材活性要求。

3 实验结果及分析

为了更好地考察烧页岩混合材对水泥浆体孔结构的影响,进行纯硅酸盐水泥浆体与掺烧页岩混合材水泥浆体孔结构平行测试,从烧页岩掺量和龄期两个参数考察其影响。测试结果见表6和图2、图3。

3.1 烧页岩掺量对水泥石28d孔结构的影响

从表6和图2的测试结果看出,随烧页岩掺量增加,水泥浆体28d的总孔体积增加,平均孔径、最可机孔径均有增加。总孔体积增加部分主要在孔径大于2089 Å和537~2089 Å大孔径尺寸范围。为了更好说明烧页岩混合材每增加10%对总孔体积增长的变化,列表7进行说明。

表7 烧页岩每增加10%的总孔体积变化

烧页岩掺量(%)	总孔体积 (ml/g)	总孔体积增长 (ml/g)	总孔体积增长率 (%)	总孔体积 增长变化
0	0.09745	—	—	—
10	0.09840	0.00099	1.0	—
20	0.10193	0.00353	3.6	为掺10%时的3.6倍
30	0.11225	0.01032	10.1	为掺20%时的2.9倍

从表7中看出,烧页岩混合材掺量由0增加到10%,28d水泥浆体总孔体积增长1.0%;由10%增加到20%,总孔体积增长3.6%;由20%增加到30%,总孔体积增长10.1%;而10%到20%的增长率为0到10%增长率的3.6倍;20%到30%增长率为10%到20%增长率的2.9倍。说明烧页岩掺量的增加对28d水泥浆体孔结构有较大的影响。

3.2 掺烧页岩水泥浆体孔结构随龄期的变化

从表6和图3中看出,掺烧页岩水泥浆体,总孔体积随龄期的增加而减小,但与同龄期的纯硅酸盐水泥作比较,在28d前总孔体积均大于同龄期的纯硅酸盐水泥浆体,并且总孔体积的变化率呈增长趋势;在90d后总孔体积均小于同龄期的纯硅酸水泥浆体,而且总孔体积的变化率呈下降趋势。在孔径大于2089 Å范围,90d前孔体积均大于同龄期的纯硅酸盐水泥

表 6 孔结构测试结果

编号	烧页岩掺量 (%)	龄期 (d)	孔 体 积												平均孔径 μ	最大孔径 μ	备注		
			>2089 μ			537—2089 μ			214—537 μ			<214 μ						总孔体积	
			(ml/g)	变化率%	(ml/g)	变化率%	(ml/g)	变化率%	(ml/g)	变化率%	(ml/g)	变化率%	(ml/g)	变化率%				(ml/g)	变化率%
P ₀₁	0	28	0.00528	0	0.00369	0	0.05555	0	0.03284	0	0.09745	0	0.09745	0	110	270	28d孔		
P ₁	10	28	0.00108	-79	0.00548	+76	0.02840	-49	0.06243	+90	0.09800	+1.0	0.09800	+1.0	110	230	结构		
P ₂	20	28	0.01405	+166	0.00888	+141	0.03722	-33	0.04178	+27	0.10193	+4.6	0.10193	+4.6	160	270	随掺量		
P ₁₃	20	28	0.01436	+172	0.03113	+744	0.01690	-69	0.04979	+52	0.11225	+15.0	0.11225	+15.0	200	680	变化		
P ₀₁	0	3	0.01595	0	0.01604	0	0.03123	0	0.07970	0	0.14291	0	0.14291	0	180	110			
P ₁₁	30	3	0.08783	+450	0	-100	0.01591	-49	0.04682	-41	0.15056	+5.4	0.15056	+5.4	360	13180	孔		
P ₀₂	0	7	0.01893	0	0.01618	0	0.04453	0	0.02745	0	0.10709	0	0.10709	0	290	230	结		
P ₁₂	30	7	0.02346	+24	0.02790	+27	0.01953	-56	0.04955	+80	0.12044	12.4	0.12044	12.4	220	200	构		
P ₀₃	0	28	0.00528	0	0.00369	0	0.05555	0	0.03284	0	0.09745	0	0.09745	0	110	270	随		
P ₁₃	30	28	0.01436	+172	0.03113	+744	0.01699	-69	0.04979	+52	0.11225	+15.0	0.11225	+15.0	200	680	龄		
P ₀₄	0	90	0.00384	0	0.00298	0	0.05079	0	0.02744	0	0.08235	0	0.08235	0	150	200	期		
P ₁₄	30	90	0.00430	+12	0.00248	-17	0.04432	-13	0.01996	-29	0.08006	-2.9	0.08006	-2.9	280	320	的		
P ₀₅	0	180	0.0214	0	0.00203	0	0.03671	0	0.03240	0	0.07328	0	0.07328	0	120	150	变		
P ₁₅	30	180	0.00189	-12	0.00154	-24	0.04137	+13	0.01824	-44	0.07080	-3.0	0.07080	-3.0	150	210	化		
P ₀₆	0	364	0.00151	0	0.00123	0	0.03862	0	0.02676	0	0.06812	0	0.06812	0	110	180			
P ₁₆	30	364	0.00125	-17	0.00107	-13	0.04321	12	0.01868	-30	0.06421	-6.0	0.06421	-6.0	90	150			

注: 水灰比均采用 0.44

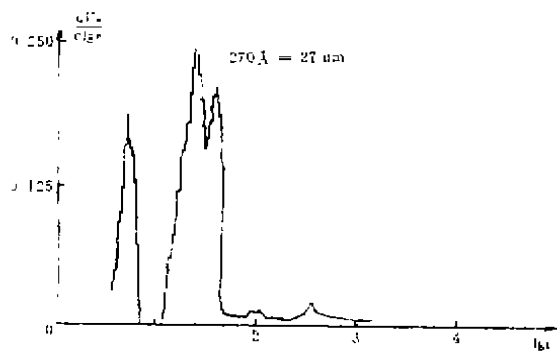


图 2(a) P_1

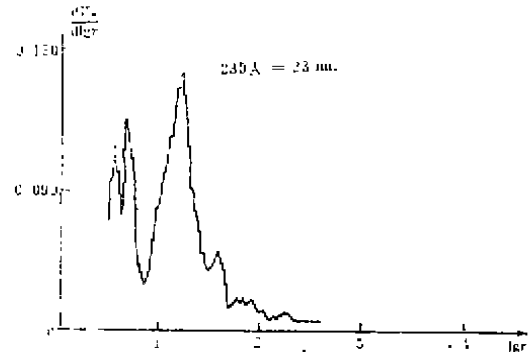


图 2(b) P_2

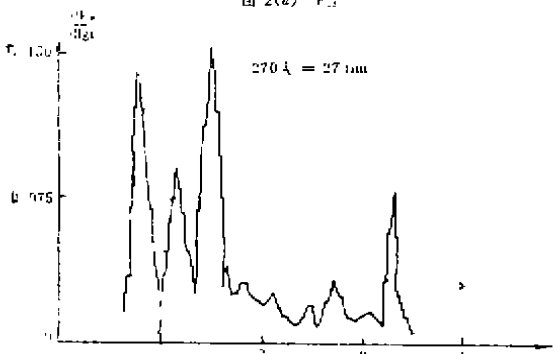


图 2(c) P_3

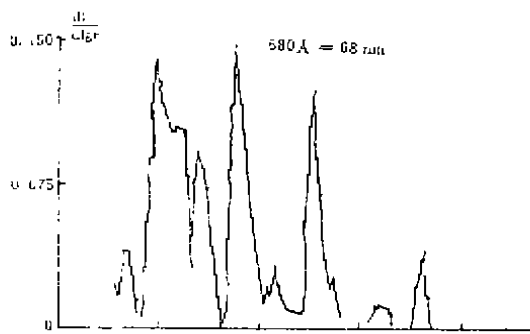


图 2(d) P_4

图 2 不同烧页岩掺量下28d孔结构变化

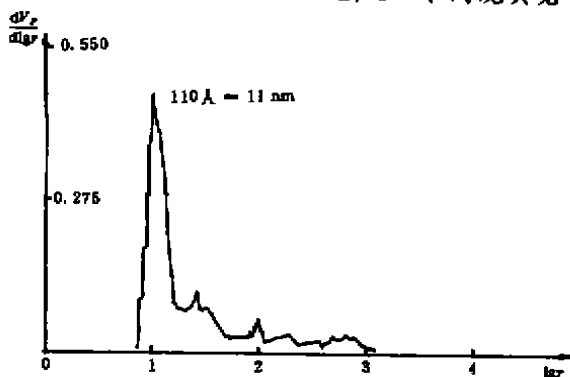


图 3(a) P_0

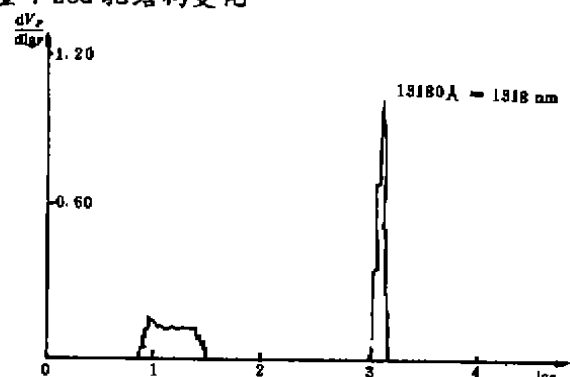


图 3(b) P_1

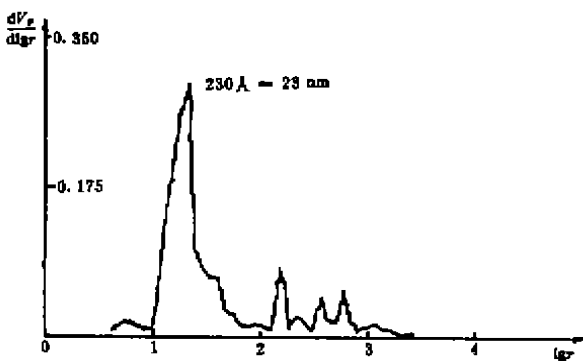


图 3(c) P_2

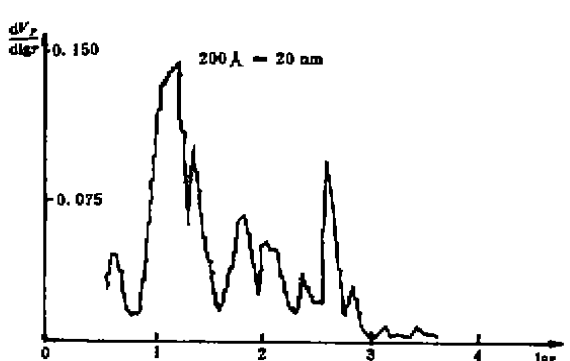


图 3(d) P_3

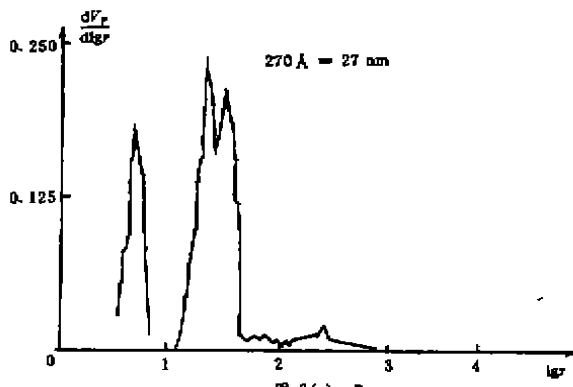


图 3(e) P_{27}

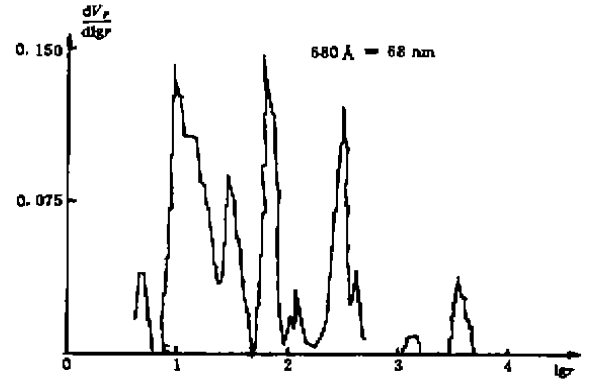


图 3(f) P_{68}

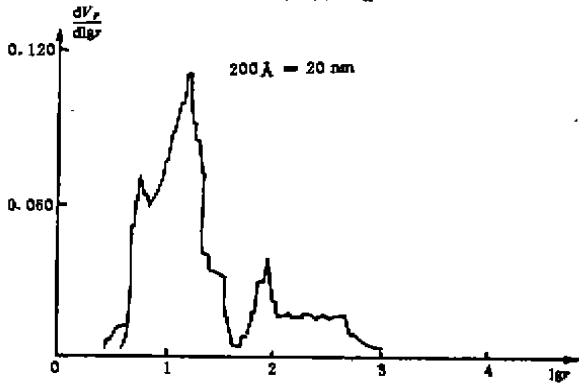


图 3(g) P_{20}

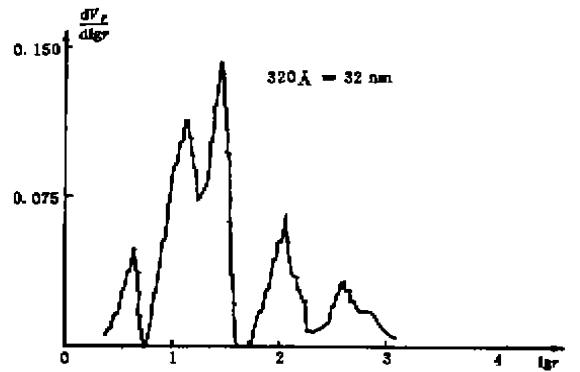


图 3(h) P_{32}

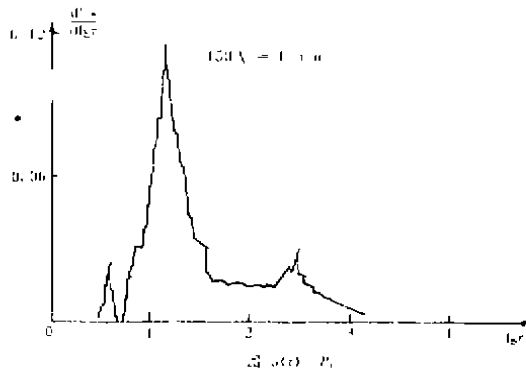


图 3(i) P_{12}

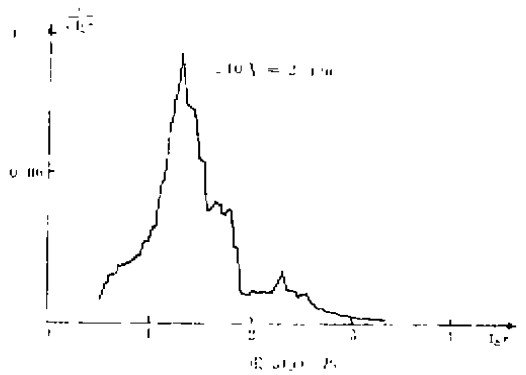


图 3(j) P_{21}

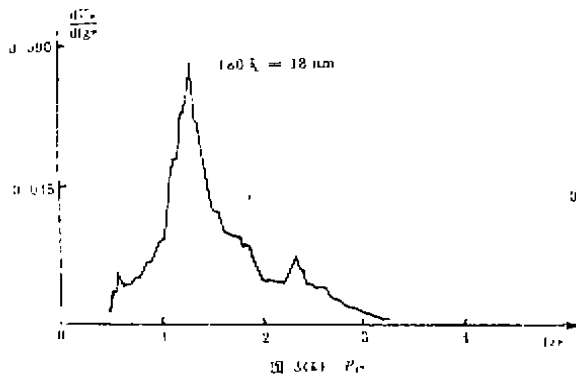


图 3(k) P_{16}

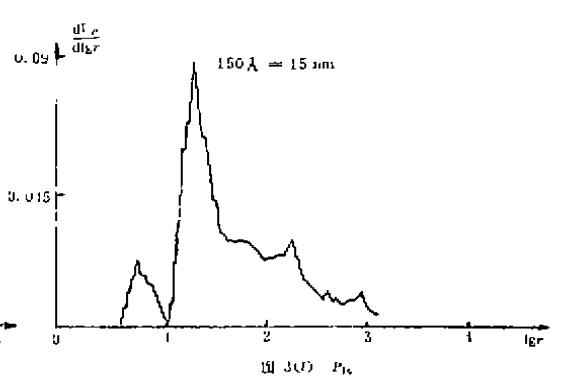


图 3(l) P_{15}

图 3 孔结构随龄期变化情况

浆体的孔体积,但孔体积的变化率呈下降趋势;180d后孔体积小于同龄期的纯硅酸盐水泥浆体的孔体积,但孔体积的变化呈下降趋势。在537Å~2089Å孔径范围内,28d前孔体积大于同龄期纯硅酸盐水泥浆体的孔体积;90d后孔体积则小于同龄期纯硅酸盐水泥浆体的体积。

3.3 掺烧页岩水泥浆体的孔结构与强度的关系

为了使不同掺量和龄期烧页岩混合材水泥的强度与纯硅酸盐水泥强度有较好的可比性,采用相同的水灰比(0.44)测定胶砂强度。测试结果见表8和表9。

表8 烧页岩掺量对水泥28d强度的影响

烧页岩掺量 (%)	抗折强度(MPa)		抗压强度(MPa)	
	强度值	强度比(%)	强度值	强度比(%)
	8.0	100	49.6	100
10	7.4	92	45.1	91
15	7.3	91	42.3	85
20	7.2	90	41.7	84
25	7.0	88	41.0	83
30	6.8	85	40.5	82

表9 龄期对掺烧页岩水泥强度的影响

掺量(%)	抗折强度(MPa)						抗压强度(MPa)					
	3d	7d	28d	90d	180d	365d	3d	7d	28d	90d	180d	365d
0	5.2	6.2	8.0	8.2	8.9	9.1	24.8	34.9	49.6	59.5	62.5	64.5
30	4.2	5.3	6.8	8.1	8.7	9.2	17.2	24.1	40.5	64.1	68.8	70.1

表8看出,随烧页岩混合材掺量的增加,水泥28d抗折、抗压强度降低。掺烧页岩的水泥早期的强度降低幅度大,后期逐渐赶上并超过纯硅酸盐水泥的强度。抗折强度90d后已接近纯硅酸盐水泥;抗压强度90d后已超过纯硅酸盐水泥。

研究表明水泥浆体的孔结构对强度的影响,从孔隙率、孔分布以及孔尺寸三个方面体现。水泥浆体的孔隙率与强度的关系为:

$$R = R_0 e^{-BP}$$

其中 R ——水泥浆体的强度; R_0 ——孔隙率为零时水泥浆体的强度;

B ——与试验材料有关的常数; P ——水泥浆体的孔隙率。

关系式表明随水泥浆体的孔隙率增加,则强度降低。孔隙是水泥浆体中强度薄弱的环节,孔隙尺寸愈大,对强度的影响愈大。有研究者通过研究把孔径尺寸作下列四级划分。

小于200Å的孔为无害孔; 200Å~500Å的孔为少害孔;

500Å~2000Å的孔为有害孔; 大于2000Å的孔为多害孔。

对掺烧页岩混合材的水泥浆体的孔结构测试结果表明(见表6和图2),随着烧页岩掺量的增加,水泥浆体28d的总孔体积(即孔隙率)增加,平均孔径和最可机孔径增加,大于2000Å的多害孔和500Å~2000Å的有害孔增加。因此,掺烧页岩混合材水泥的28d强度应随烧页岩掺量的增加而降低(见表8)。

对掺烧页岩混合材的水泥浆体的孔结构随龄期变化的测试结果表明(见表6和图3),随

龄期的增加,总孔体积减少,平均孔径和最可机孔径减小,大于2000 Å的多害孔和500~2000 Å的有害孔减少。因此,水泥浆体的强度随龄期增加(见表9)。与同龄期的纯硅酸盐水泥比较,在28d前,掺30%烧页岩的水泥浆体的总孔体积、平均孔径、最可机孔径、大于2000 Å的多害孔和500~2000 Å的有害孔均大于纯硅酸盐水泥浆体。因此,28d前纯硅酸盐水泥的强度高(见表9)。90d后,掺30%烧页岩的水泥浆体的总孔体积、大于2000 Å的多害孔、500~2000 Å的有害孔小于纯硅酸盐水泥浆体。因此,掺30%烧页岩的水泥后期强度高(见表9)。通过上述分析表明,掺烧页岩水泥浆体的孔结构变化与强度变化密切相关。

4 结 论

- 1) 烧页岩符合火山灰质水泥活性混合材的要求,可以用作水泥活性混合材。
- 2) 在水泥中掺加烧页岩混合材,使水泥浆体早期(从测定的龄期看,主要是28d前)的总孔体积、平均孔径、最可机孔径增加。孔体积增加部分,主要在孔径大于2089 Å的多害孔和573~2089 Å的有害孔尺寸范围。后期(从测定的龄期看,主要是90d后),水泥浆体的总孔体积减小,而孔体积减少部分主要在大于2089 Å的多害孔和573~2089 Å的有害孔尺寸范围。
- 3) 掺加烧页岩混合材所引起孔结构变化,与所引起的强度变化有较好的相关性。

参 考 文 献

- 1 沈威,黄文熙编.水泥工艺学.北京:中国建筑工业出版社,1986
- 2 杨东生编.水泥工艺实验.北京:中国建筑工业出版社,1986
- 3 黄土元,孙复强等译.混凝土科学.北京:中国建筑工业出版社,1986
- 4 陈袁魁,孙仁广.利用烧页岩作水泥活性混合材研究.湖南建材,1987,(3)
- 5 吴中伟.水泥和混凝土研究.内部资料,1981

(编辑:刘家凯)

EFFECT OF CALCINED SHALE ON THE PORE STRUCTURE OF CEMENT PASTE

Lu Jian Xu Jiabao

(Dept. of Building Material Engineering)

ABSTRACT By means of the test the pore structure of cement pastes incorporating calcined shale, the results show the effect of calcined shale on the pore structure of cement pastes, and the effect of calcined shale on the strength of cement pastes with the changing of pore structure. The work provides an experimental and theoretical basis for the usage of pozzolanic admixture.

KEY WORDS calcined shale admixture, pore structure of cement paste, cement strength