

石灰石粉在水泥基材料中的作用及其机理

杨华山, 方坤河, 涂胜金, 杨惠芬

(武汉大学 水资源与水电工程科学国家重点实验室, 湖北 武汉 430072)

[摘要] 本文研究了石灰石粉在水泥基材料中的作用及其机理。分别考察了石灰石粉的细度对水泥基材料早期(7d 和 28d)和后期(28d 后)抗压强度的影响。结果表明:在水化早期,石灰石粉加速了水泥的水化。而在后期,石灰石粉对水泥胶砂强度的贡献主要来源于其活性效应,即碳铝酸盐的形成,从而提高了水泥基材料的强度和耐久性。

[关键词] 石灰石粉,成核,水化产物,碳铝酸盐

[中图分类号] TU528.04 [文献标识码] A [文章编号] 1002 - 3550(2006)06 - 0032 - 04

The effect and its mechanism of calcium carbonate on the cement based materials

YANG Huashan, FANG Kunhe, TU Shengjin, YANG Hui fen

(State Key Laboratory of Water Resource and Hydropower Engineering Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: The effect and its mechanism of calcium carbonate on the cement based materials were studied in this paper. The relationship between fineness of limestone and early stress, long-term stress of the mortar were investigated respectively. Result show that the hydration of cement is accelerated by limestone flour at early ages. While the later stress is enhanced chiefly by activity of limestone as calcium aluminates monocarbonate are formed. So the stress and durability of the cement based materials are increased.

Key words: limestone flour; nucleation; hydration products; carboaluminates

0 前言

混凝土产业的发展必须走可持续发展之路,而开发绿色高性能混凝土(GHPC)是其可持续发展的技术保障。由于石灰石粉的掺入可以使混凝土“绿色化”,近年来逐渐引起了混凝土业界的重视。因此,研究石灰石粉在水泥基材料中的作用及其机理对于混凝土产业的可持续发展有着重大的现实意义。石灰石粉在水泥基材料中的作用可归结为加速效应、活性效应和颗粒形貌效应。由于篇幅所限,本文暂不论述石灰石粉在水泥

基材料中的颗粒形貌效应。

1 加速效应

1.1 加速效应展示

Detwiler 和 Tennis 发现石灰石粉在混凝土硬化过程中有加速作用^[1],石灰石粉颗粒作为一个个成核场所,致使溶解状态中的 CSH 遇到固相粒子并接着沉淀其上的概率有所增大。这种作用在早期是显著的,而往往 28d 后被忽略不计。

表 1 砂浆抗压强度试验结果(Gordano 和 Guillemet,1993)^[2]

项目	水泥											
	Le Teril			La Malle			Montalieu			Beffes		
C ₃ A/ %	4.50			6.20			8.36			10.14		
Blain 细度/(m ² /kg)	325			320			352			294		
龄期/d	7	28	90	7	28	90	7	28	90	7	28	90
基准	41.7	63.9	74.9	43.4	54.0	(57.4)	44.3	60.2	70.3	43.0	56.3	64.3
填料类型(Blain 细度)												
A(580)	31.9	47.4	57.2	33.9	45.5	48.9	34.5	46.1	52.8	37.9	47.3	48.5
B(504)	29.4	45.3	54.3	31.9	43.2	48.3	35.2	48.2	56.5	36.1	49.0	52.5
C(270)	25.9	43.1	56.1	30.5	43.3	50.0	34.1	44.4	51.1	35.1	44.9	46.6
D(203)	25.4	41.1	50.9	32.4	42.2	50.4	32.2	43.2	51.8	32.2	43.0	50.7
E(412)	29.8	45.2	53.5	32.3	43.5	50.6	33.2	45.0	55.0	35.5	46.7	50.2
F(295)	29.1	44.3	51.4	32.9	42.8	47.4	32.2	43.9	51.1	36.2	45.4	48.2
G(307)	26.3	42.8	50.3	31.4	41.6	46.3	33.4	47.3	54.1	35.3	43.0	50.3
H(491)	30.3	46.7	57.4	33.4	43.8	50.2	33.6	44.1	54.1	40.0	46.5	54.0

J(1013)	35.6	50.2	53.0	34.4	44.3	48.3	37.0	46.8	49.6	37.2	49.0	49.9
K(601)	34.4	50.6	53.0	36.5	48.0	48.0	34.8	45.8	52.0	40.2	48.4	51.1
L(523)	33.5	48.0	52.1	33.4	42.3	46.2	37.3	50.3	53.0	38.4	50.1	50.2
M(350)	30.9	46.3	54.5	30.4	40.6	46.7	33.1	44.8	52.9	36.7	46.3	50.0
N(445)	28.0	44.9	55.2	31.7	42.1	48.0	34.0	44.3	51.6	37.2	46.5	51.3
P(440)	27.5	44.6	53.0	32.5	46.0	51.5	34.0	44.1	52.4	37.0	47.7	53.8
Q(900)	32.5	48.2	53.9	33.9	44.0	46.3	33.8	45.2	51.6	39.5	48.8	50.6

注:有关填料J和填料Q的数据因超细的缘故,据信发生了空气注入过量的现象,故已被排除在标定之外,抗压强度以MPa为单位。

表1所示为Gordano和Guillemet的试验成果,石灰石粉的掺量均以25%等量取代水泥,水胶比均为0.5。

图1~8显示了石灰石粉早期(7d和28d)的加速效应。其后期(28d以后)作用见图9~12。由图1~8可知,无论何种水泥,掺入石灰石粉后均加速了其水化,石灰石粉的细度愈大,其早期抗压强度增长愈明显。

这里需要说明的是,石灰石粉的诸多因素影响着水泥胶砂的早期强度,只是影响程度不同而已。对于石灰石粉的加速效应和活性效应而言,我们不能将二者绝对地分开,加速效应和活性效应是一对孪生姐妹,只要我们在水泥基材料中掺入石灰石粉,二者便同时作用于水泥基材料,只不过它们对于水泥基材料性能的贡献程度有所不同而已。例如对于C₃A含量较低的水泥,石灰石粉对水泥胶砂早期强度的贡献加速效应起主导作用,活性效应可忽略不计。对于C₃A含量较高的水泥,石灰石粉对水泥胶砂早期强度的贡献活性效应起主要作用,而加速效应处于次要地位。但是,为了便于说明问题,我们还是人为地将其分为加速效应和活性效应。

1.2 石灰石粉加速水泥水化的机理

1.2.1 CSH凝胶形成的推动力

水泥的水化过程经历了一系列极为复杂的物理化学过程,但仅从相变热力学的角度考察,可以认为CSH凝胶形成过程的推动力是其相变前后自由能的下降,即

$$G_{T,p} < 0$$

式中, $G_{T,p} < 0$ 表示该过程自发进行,CSH凝胶大量生成。

$G_{T,p} = 0$ 表示该过程达到了平衡,即,当一微小CSH晶粒出现时,由于颗粒很小,因此其溶解度远高于平面状态的溶解度,在相平衡温度下,这些晶粒被重新溶解了。

1.2.2 石灰石粉加速水泥水化的机理

当外界条件发生变化时,使系统中的某一相处于亚稳状态,它有转变为另一较为稳定新相的趋势。若相变的驱动力足够大,这种转变将借助于小范围内较大的涨落而开始。CSH不断结晶析出的第一步是晶核的形成,它分为均匀成核和非均匀成核。在水泥水化的实际过程中,晶核往往借助于集料(粗细集料和微集料)表面、界面等区域形成。如果晶核依附于石灰石粉颗粒表面形成,则高能量的晶核与液体的界面被低能量的晶核与成核基体(石灰石粉颗粒表面)所取代,从而降低了成核位垒。

非均匀成核的临界位垒 G_k^* 与接触角 θ 的关系为:

$$G_k^* = G_k \cdot f(\theta)^{1/3}$$

式中 G_k^* ——非均匀成核时自由能的变化(临界成核位垒);

G_k ——均匀成核时自由能的变化。 $f(\theta)$ 为:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$$

由非均匀成核的临界位垒 G_k^* 与接触角 θ 的关系可知,在成核基体上形成晶核时,成核位垒应随着接触角 θ 的减小而下降。若 $\theta = 180^\circ$,则 $G_k^* = G_k$;若 $\theta = 0^\circ$,则 $G_k^* = 0$ 。由于 $f(\theta) < 1$,所以非均匀成核比均匀成核的位垒低,析晶过程容易进行。因此,适当掺量的石灰石粉充当了CSH的成核基体,降低了成核位垒,加速了水泥的水化。

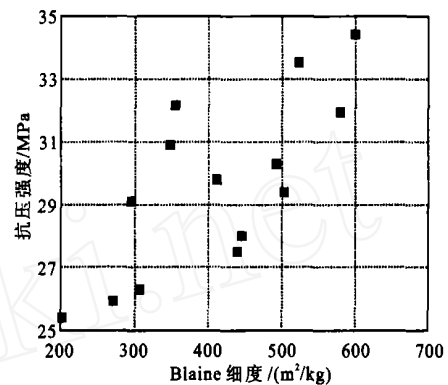


图1 石灰石粉细度和抗压强度(7d)的关系(Le Teril 水泥)

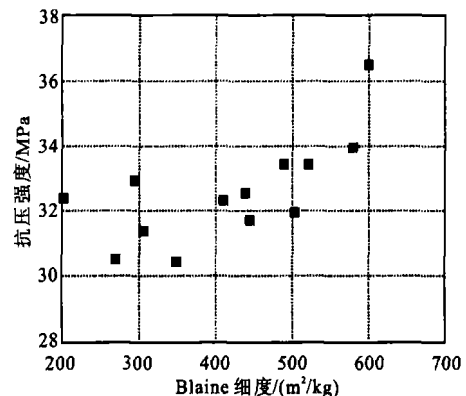


图2 石灰石粉细度和抗压强度(7d)的关系(La Malle 水泥)

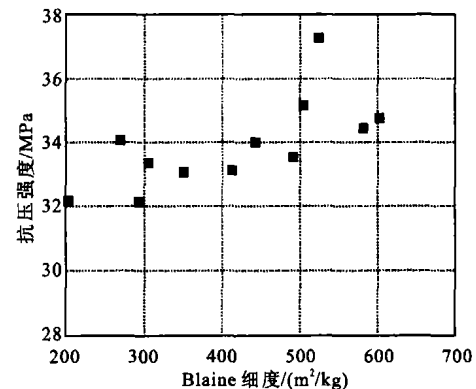


图3 石灰石粉细度和抗压强度(7d)的关系(Montalieu 水泥)

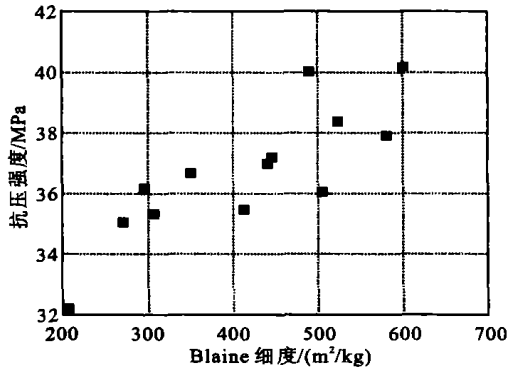


图4 石灰石粉细度和抗压强度(7d)的关系(Beffes水泥)

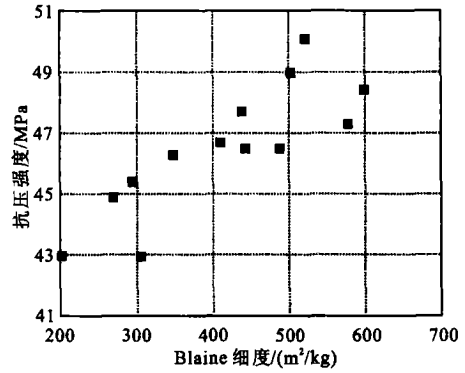


图8 石灰石粉细度和抗压强度(28d)的关系(Beffes水泥)

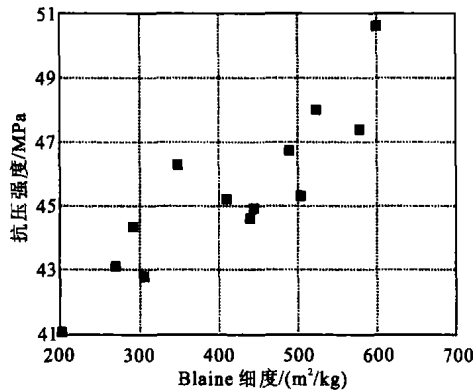


图5 石灰石粉细度和抗压强度(28d)的关系(Le Teril水泥)

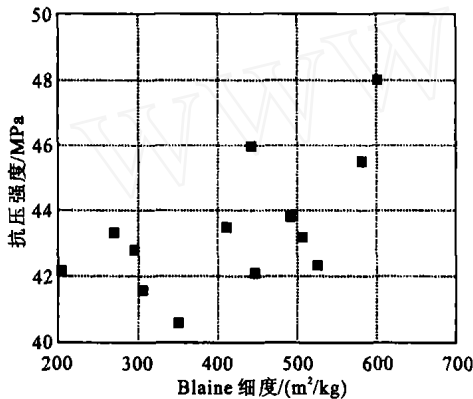


图6 石灰石粉细度和抗压强度(28d)的关系(La Malle水泥)

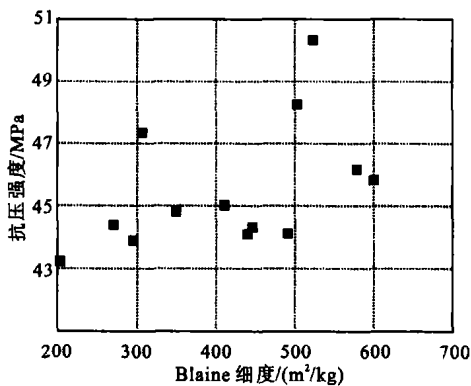


图7 石灰石粉细度和抗压强度(28d)的关系(Montalieu水泥)

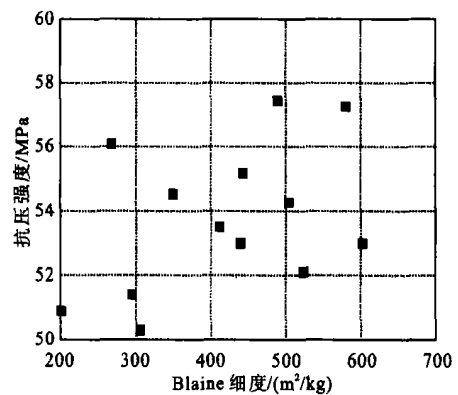


图9 石灰石粉细度和抗压强度(90d)的关系(Le Teril水泥)

Detwiler 和 Tennis 发现,如果水泥含有相当多的铝酸盐相,将产生具有一定胶凝能力的碳铝酸盐复合物^[1]。

图9~12显示了石灰石粉的活性效应。从图中我们看不出石灰石粉细度和抗压强度有何关系。因此,在后期(28d后)石灰石粉对水泥胶砂的贡献主要来源于其活性效应,即石灰石粉和水泥中的铝相反应生成具有一定胶凝能力的碳铝酸盐复合物。细度的贡献将不再起主导作用,甚至可以忽略不计。

2.2 石灰石粉和铝相的反应

研究表明,石灰石粉并非完全惰性,它在水化的过程中可以与水泥中的 C_3A 和 C_4AF 发生反应,生成水化碳铝酸钙,从而改善水泥基材料的一些性能。为了研究铝酸盐矿物与石灰石粉的水化机理,G. Kakali, S. Tsvilis, E. Aggeli 和 M. Bati 测定了 C_3A 单矿分别掺0%、10%、20%和35%的石灰石粉水化28d后的水化产物,其XRD图谱示于图13。可以看出, C_3A 单矿水化后,产物主要是 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ 和 $Ca_3Al_2O_6 \cdot CaSO_4 \cdot 13H_2O$ 。掺入石灰石粉后,水化产物发生了明显的变化。首先是碳铝酸盐的出现,石灰石粉的掺量愈大, $Ca_4Al_2O_6 \cdot CO_3 \cdot 11H_2O$ 、 $Ca_4Al_2O_6 \cdot (CO_3)_{0.5}(OH) \cdot 11.5H_2O$ 的衍射峰愈明显。另一方面, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 18H_2O$ 、 $Ca_3Al_2O_6 \cdot CaSO_4 \cdot 13H_2O$ 的衍射峰随着石灰石粉掺量的增大而减小。说明石灰石粉的掺入抑制了硫铝酸盐的生成而加速了碳铝酸盐的生成,这是因为碳酸盐比硫酸盐更为稳定。

水化碳铝酸盐可以与其他水化产物相互搭接,使水泥石结构更加密实,从而提高了水泥石的强度和耐久性。

2 活性效应

2.1 活性效应展示

3 结论

石灰石粉在水泥基材料中的作用可归结为加速效应、活性

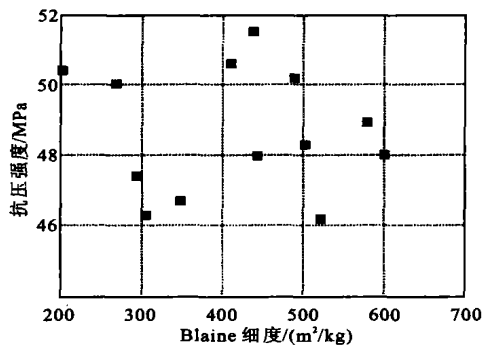


图 10 石灰石粉细度和抗压强度(90d)的关系(La Malle 水泥)

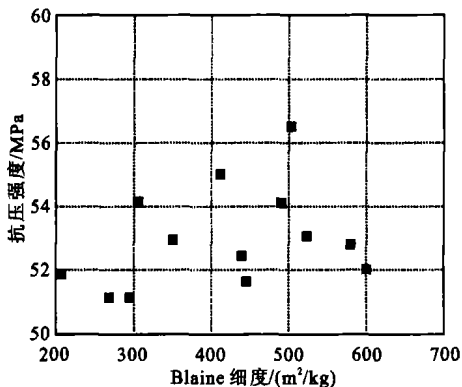


图 11 石灰石粉细度和抗压强度(90d)的关系(Montaliu 水泥)

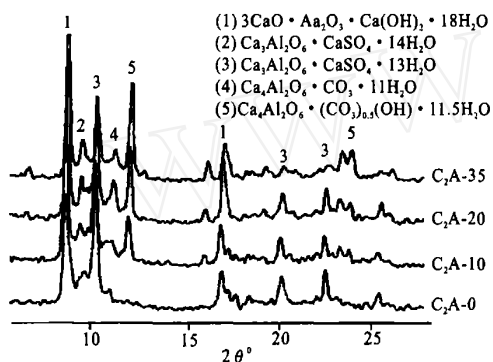


图 12 石灰石粉细度和抗压强度(90d)的关系(Beffes 水泥)

上接第 31 页

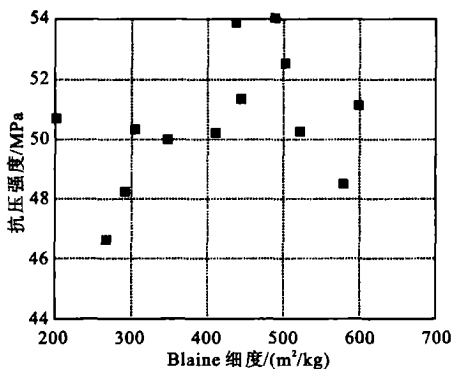
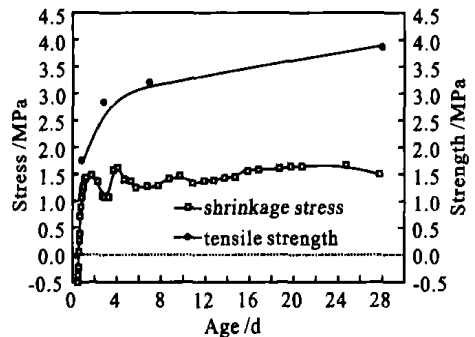


图 5 高强复合骨料混凝土的自收缩应力与抗拉强度发展曲线

5 结语

(1) 高强普通骨料混凝土的早期自收缩应力发展较其抗拉强度略低。但掺有 30% 矿粉或 5% 硅灰的混凝土, 其自收缩应



(c) 硅灰复合细骨料混凝土 GS

图 13 C₃A 单矿分别掺 0%、10%、20% 和 35% 的石灰石粉水化 28d 后的 XRD 图谱^[4]

效应和颗粒形貌效应。在水化早期, 适当掺量的石灰石粉充当了 CSH 的成核基体, 降低了成核位垒, 加速了水泥的水化。而在后期, 石灰石粉和水泥中的铝相反应生成具有一定胶凝能力的碳铝酸盐复合物, 这些复合物与其他水化产物相互搭接, 使水泥石结构更加密实, 从而提高了水泥石的强度和耐久性。

[参考文献]

- [1] Detwiler, R.J. and Tennis, P.D., The use of limestone in Portland cement: a state of the art review [M]. Skokie, IL: Portland Cement Association, 1996.
- [2] [法] 弗朗索瓦 德拉拉尔著, 廖欣, 叶枝荣, 李启令, 译. 混凝土混合料的配合 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 陆佩文. 无机材料科学基础(硅酸盐物理化学) [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996.
- [4] G. Kakali, S. Tsivilis, E. Aggelis, M. Bati, Hydration products of C₃A, C₃S and Portland cement in the presence of CaCO₃ [J]. Cement and Concrete Research, 2000, (30): 1073 - 1077.

[作者简介] 杨华山(1976-), 男, 甘肃武威人, 硕士, 工程师, 从事水工建筑材料研究。

[单位地址] 武汉大学工学部水利水电学院研 034 班

[联系电话] 027 - 62766110; E-mail: xlhs008@hotmail.com

[收稿日期] 2006 - 04 - 10

力的发展超过抗拉强度, 造成早期开裂危险性大大增加。

(2) 高强复合骨料混凝土, 无论是复合粗骨料或者复合细骨料, 其自收缩应力都能显著降低, 从而大大增加了高强混凝土的体积稳定性。所以采用复合骨料来防止高强混凝土早期裂缝形成是一种有效和简便的方法。

(3) 限于试验研究条件, 和目前混凝土的早期徐变资料也极少, 所以在计算自收缩应力时, 未能考虑应力松弛使自收缩应力的减少值。这是今后需要进一步研究的内容。本试验研究作为开裂倾向相对大小的预估还是可行的。

[作者简介] 计亦奇(1958-), 女, 副教授。

[单位地址] 同济大学材料科学与工程学院 上海市四平路 1239 号 (200092)

[联系电话] E-mail: ji-yiqi@hotmail.com

[基金项目] 上海市科学技术发展基金资助项目(022012170)

[收稿日期] 2006 - 03 - 15