



水泥粒径分布对水泥石强度的影响

朱宝林^{1,2}, 黄 新¹, 郭 晔¹

(1. 北京航空航天大学 交通科学与工程学院, 北京 100083; 2. 交通运输部科学研究院, 北京 100029)

摘要:以水泥石水化物填充度最高为原则,综合考虑水泥水化度、水泥固相体积增量和水泥浆体初始堆积密度两个方面的匹配关系,通过理论推导和试验验证建立了多粒径(连续粒径分布)单组分水泥石强度与水泥粒径分布之间关系的计算方法,在此基础上就水泥粒径分布对水泥石强度的影响进行探讨。结果表明:计算值与试验值比较吻合,用本文中提供的方法可以根据水泥的粒径分布和各水灰比计算其不同龄期的填充度和抗压强度。

关键词:水泥;粒径分布;堆积密度;强度

中图分类号: TQ172.7 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2011)01-0076-04

Influence of Size Distribution of Cement Particles on Strength of Cement Paste

Zhu Baolin^{1,2}, Huang Xin¹, Guo Ye¹

(1. School of Transportation Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083; 2. China Academy of Transportation Sciences, Ministry of Communication, Beijing 100029, China)

Abstract: On the basis of the principle for the highest filling degree of cement hydrates, it was synthetically considered the matching connection between hydration of cement, volume increment of solid phase and packing density of cement paste. A calculation method for a connection between cement continuous particle size distribution and strength of cement paste was developed and tested by experiment. Based on the above-mentioned analysis, a tentative research on the effect of particle size distribution of cement on strength of cement paste was carried out. The results showed that the calculated values were in good agreement with the experimental values, using the methods provided in this paper according to the size distribution of cement and the mass ratio of water and cement, the filling degree and compressive strength of different ages were calculated.

Key words: cement paste; particle size distribution; packing density; degree of hydration; strength

水泥的粒径分布决定了水泥石的结构,进而影响水泥石的性能。水泥浆体的堆积密度以及水泥水化速

度和水化物的生成量与水泥的粒径分布有很大关系,只有当水泥浆体的堆积密度最佳,同时水泥水化物能够将水泥浆体的孔隙充分填充时,才能得到最密实的水泥石结构。研究表明:提高堆积密度需要较宽的粒径分布,而提高水化速度需要尽量窄的粒径分布^[1-2]。综合分析两个方面的因素,寻求最佳的粒径分布是提高水泥石性能的重要任务。

本文中多以多粒径(连续粒径)的水泥为对象,通过理论推导和试验验证建立多粒径(连续粒径)分布单组分水泥石强度与水泥粒径分布间的计算方法,在此基础上就水泥粒径分布对水泥石强度的影响进行探讨。

1 公式建立

根据前期研究已经建立了多粒径(连续粒径分布)单组分粉体在浆体中的堆积密度的计算方法,该方法可以根据粉体粒径分布计算其在浆体中的堆积密度^[3-4];用本方法计算得出并试验证实:不同粒径分布的水泥其堆积密度有显著的差异。

在水泥的原始堆积密度相同的情况下,本文中研究水泥粒径分布对水泥浆体的水化速度和水化物的生成量影响,进而讨论水泥粒径对水泥石强度的影响。

1.1 水泥粒径分布与水化速度关系式的建立

水泥的水化是一个极为复杂的物理化学过程,但作为水化速度的描述,本文中仍采用 Frigione 等^[5]对水化特征进行假设:

- 1) 水泥颗粒的水化过程是均匀地由外及里发展的;
- 2) 水化深度和颗粒尺寸无关,只决定于水透过胶凝层的扩散速度 $c(t)$ 。

本文中旨在通过文献^[6-7]提供的水化度的试验数据,通过计算机拟合出水化过程中水在胶凝层中的扩散速率随时间的变化规律。根据水泥工艺学^[8],在温度、外加剂和养护条件都一致的情况下,水泥的扩散速率与水泥的水灰比和粒径分布有很大的关系,推导了水透过胶凝层的扩散速度 $c(t)$ 的关系式:

$$c(t) = c_0 \beta^{-t}, \quad (1)$$

式中: $c(t)$ 为水泥等胶凝材料的水化扩散速度; c_0 为水泥水化的初始扩散速率,其大小和粒径无关,和水

收稿日期: 2010-04-05, 修回日期: 2010-06-21。

基金项目: 国家高新技术研究发展计划(863计划)项目, 编号: 2002AA335050。

第一作者简介: 朱宝林(1981-), 男, 博士研究生, 工程师, 研究方向为高性能混凝土。电话: 13261240708, E-mail: zhubaolin_2000@163.com。

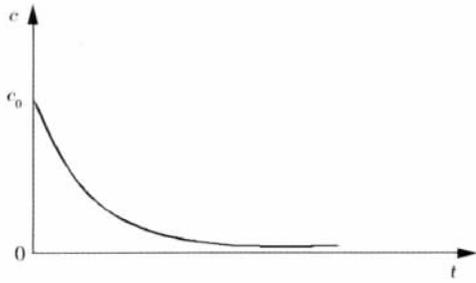


图 1 水透过胶凝层的扩散速度曲线

Fig.1 Curve of diffusion rate for water through gel lager

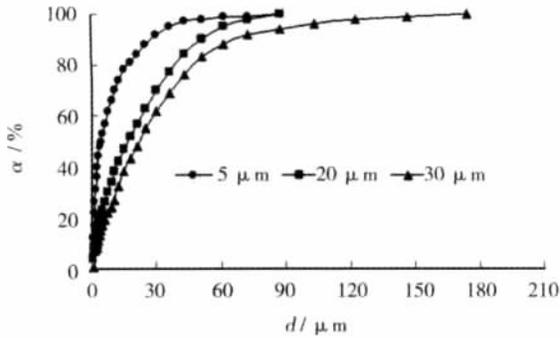


图 2 平均粒径分别为 5、20、30 μm 水泥的粒径分布

Fig.2 Size distribution of grinded cement clinker particles

与水泥质量比 m_w/m_c (简称水灰比) 有关; β 为反映的是在整个水化过程中水化的快慢程度,大小和水灰比以及颗粒级配有关; t 为时间。

因此,在水化过程中任一瞬间 t 时,粒径为 d 的一个水泥颗粒单位时间内被水化的体积为:

$$V_i(t) = \begin{cases} (\pi d_i^3/6) - [\pi(d_i - 2h_i(t))^3/6], & h_i(t) \leq d_i, \\ \pi d_i^3/6, & h_i(t) > d_i, \end{cases} \quad (2)$$

式中: $h_i(t)$ 为水泥颗粒在 t 时刻时的水化深度,

$$h_i(t) = \int_0^t c(t) dt, \quad (3)$$

从而对应的已水化水泥的相应质量

$$\Delta m = \varphi_i \cdot V_i(t) \cdot n_i,$$

式中: n_i 为粒径为 d_i 的颗粒数,

$$n_i = m \cdot \varphi_i / [\rho^i \pi d_i^3/6];$$

式中: φ_i 为第 i 粒组所占的体积分数。

这样就得到质量为 m 的水泥在任一瞬间 t 时的水化度:

$$\alpha = \sum_{i=1}^n \rho^i V_i(t) n_i / m. \quad (4)$$

文献 [6-7] 通过激光衍射技术确定水泥的粒度分布,定量的 X 射线衍射技术用来确定 $m_w/m_c=0.5$ 时的水泥分别在 1、2、3、4、7、14、28、56 d 时的硅酸三钙 (C_3S) 的分数值。由于水透过胶凝层的扩散速度中的参数 c_0 和 β 与水泥的水灰比和颗粒级配有很大的关系。因此根据不同水灰比、不同粒径分布的水泥水化度的

试验数据,通过拟合公式,就可以确定参数 c_0 和 β 。

2 参数的确定

2.1 $m_w/m_c=0.5$ 时 c_0 、 β 的确定

根据文献数据^[6-7],可以拟合出平均粒径分别为 5、20、30 μm 、水灰比 $m_w/m_c=0.5$ 时水泥的水化度 α ,结果如图 3 所示,其中,点表示试验数据,曲线为计算值的拟合。

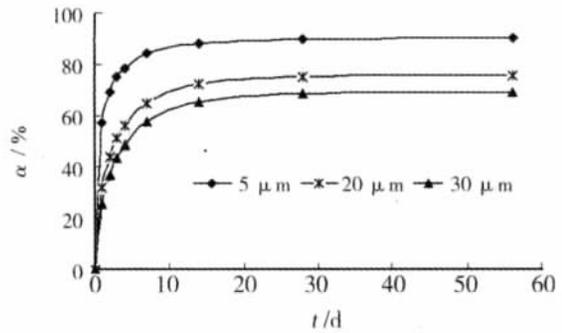


图 3 $m_w/m_c=0.5$ 时水泥各龄期水化度的计算值与试验值的拟合结果

Fig.3 Model results for hydration degree of cement for $m_w/m_c=0.5$

2.2 $m_w/m_c=0.3$ 时 c_0 、 β 的确定

当 $m_w/m_c=0.3$ 时,水泥为不充分水化阶段。试验数据程序运算对于平均粒径为 5、20、30 μm 的水泥水化参数、取一定的值后,试验值与计算值的拟合结果见图 4。

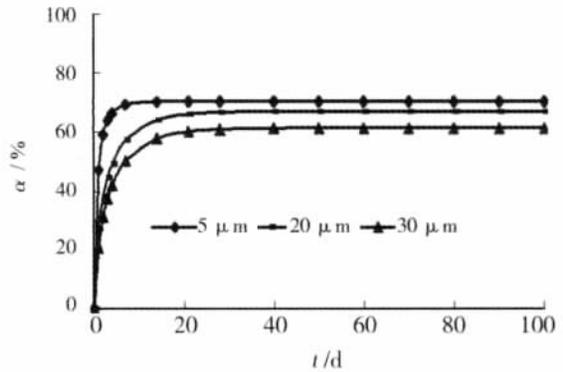


图 4 $m_w/m_c=0.3$ 时水泥各龄期水化度的计算值和试验值的拟合结果

Fig.4 Model results for hydration degree of cement for $m_w/m_c=0.3$

2.3 $m_w/m_c=0.246$ 时 c_0 、 β 的确定

拟合步骤同上,此时水泥均为不充分水化,程序运算对于平均粒径为 5、20、30 μm 的水泥水化参数、取一定的值后的拟合结果见图 5。

综上所述,在公式 $c=c_0\beta^t$ 中, c_0 和 β 与水泥的水灰比和颗粒级配有很大的关系。由于水灰比 m_w/m_c 的减小而引起的水化度-时间曲线的整体下降可以通过增大 β 值来实现,

$$c_0 = -20.48(m_w/m_c)^2 + 18.034(m_w/m_c) - 2.547, \quad (5)$$

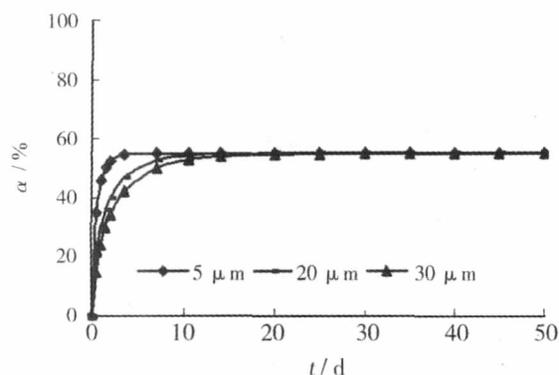


图 5 $m_w/m_c=0.246$ 时水泥各龄期水化度的计算值和试验值的拟合结果
Fig. 5 Model results for hydration degree of cement for $m_w/m_c=0.246$

$$\beta(i)=1.5728-0.0945(m_w/m_c)-0.0161x(i)+0.0041(m_w/m_c) \cdot x(i), i=1, 2, \dots, n_0 \quad (6)$$

这样根据水泥连续粒径水化度的试验数据就能模拟不同粒径分布(连续粒径)水泥样品的水化速度的计算公式。根据该公式,已知水泥颗粒的粒径分布和水灰比就能算得不同龄期的水化度。

把水泥的粒径分布数据(图 2)和 $m_w/m_c=0.30$ 代入式(5)、(6)中就得该水泥的水化速度计算式:

$$c(t)=c_0\beta^t,$$

进而计算出水泥的 C_3S 水化度,结果见表 1。

表 1 不同龄期 C_3S 的水化度
Tab. 1 Calculational results for hydration degree of C_3S for different of m_w/m_c

编号	t/d					
	1	2	3	7	14	28
L-70	0.204	0.333	0.417	0.561	0.610	0.618
L-71	0.218	0.345	0.478	0.579	0.653	0.663
L-72	0.274	0.429	0.521	0.659	0.694	0.698
L-74	0.287	0.448	0.543	0.681	0.716	0.719

根据实验用水泥熟料矿物成分分析: $w(C_3S)=48.56\%$, $w(C_2S)=26.12\%$, $w(C_3A)=9.54\%$, $w(C_4AF)=9.65\%$ 。按不同矿物的水化速度比例知^[8]:硅酸盐水泥的水化度可以根据硅酸盐水泥中各种矿物的比例、各矿物水化速度与 C_3S 水化速度的比例,硅酸盐水泥的水化度可以在各矿物分别乘特定的系数得到。例如同样大小的颗粒经过 28 d 水化后, C_3S 的水化深度为其半径的 3/10, C_3A 约为 2/5, C_4AF 比 C_3S 的水化深度略大,而 C_2S 还不到半径的 1/25^[9]。然后根据硅酸盐水泥不同龄期的水化度,建立不同时期水化度及水泥固相体积增量的关系式。

2.4 堆积密度、水化度与强度计算公式

在建立了单组分多粒径粉体在浆体中堆积密度的计算方法、单组分多粒径水泥粉体水化速度的计算方法、以及水化度及固相体积膨胀量的关系的基础上,将粒径分布与堆积密度之间的关系式和水化度及

固相体积膨胀量关系式联立,得水泥石中的孔隙率,如公式:

$$\gamma=1-\rho'-\Delta V, \quad (7)$$

$$\Delta V=k\rho'\alpha, \quad (8)$$

式中: γ 为测试时浆体的总孔隙率; ρ' 为体系的堆积密度; ΔV 为固相体积膨胀量; k 为固相体积膨胀系数,一般认为硅酸盐水泥的 1.06,纯 C_3S 的为 1.2^[8]; α 为水泥的水化度,按式(1)计算。

根据孔隙率与水泥强度之间的关系式就可预测不同粒径、不同水灰比的水泥在不同龄期的抗压强度。

在水泥工艺学^[8-9]中,抗压强度关系式为:

$$\sigma=K\frac{\sqrt{\gamma_0-\gamma}}{(m_w/m_c) \cdot \gamma}, \quad (9)$$

式中: σ 为抗压强度; γ_0 为初始孔隙率,即水化程度为零时的总孔隙率; γ 为测试时浆体的总孔隙率。

根据定义 $\gamma_0=1-\rho'$, $\gamma=1-\rho'-\Delta V$,把上述公式代入其中就可得到抗压强度 σ 。

3 水泥石强度的试验结果

采用武汉华新水泥厂生产的水泥,其粒径分布见图 6,采用上海麦斯特建材有限公司生产的 SP-8CR(聚羧酸盐,缓凝型)高效减水剂。水泥净浆试样制备方法见文献^[3]。

强度试验中,水泥的水灰比 $m_w/m_c=0.30$,制成 2 cm×2 cm×2 cm 的试件,分别测不同龄期的抗压强度,结果见表 2。

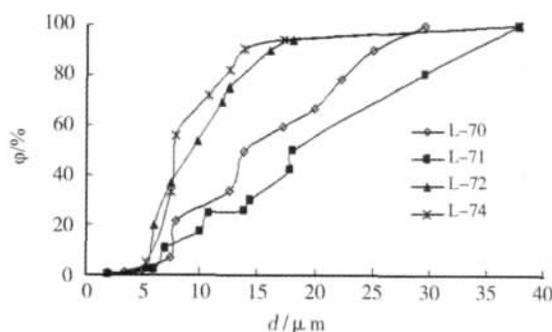


图 6 不同水泥的粒度分布

Fig. 6 Particle size distributions of cement, measured by laser diffraction

4 结果与分析

根据上述建立的关系式(9),计算得到的填充度和抗压强度见表 2。结果表明:计算值与试验值比较吻合,说明用本文中提供的方法可以根据水泥的粒径分布和各水灰比计算其不同龄期的填充度和抗压强度,进而探讨一种定量的计算方法来研究水泥粒径分布对水泥石强度的关系。通过初步的试验,说明效果

表 2 不同粒径分布的水泥在 $m_w/m_c=0.30$ 时各龄期抗压强度的试验值和计算值Tab. 2 Experiments for checking the simulation of compressive strength of C₃S.

龄期/d	L-70		L-71		L-72		L-74	
	试验值 σ_{exp}/MPa	计算值 σ_c/MPa	试验值 σ_{exp}/MPa	计算值 σ_c/MPa	试验值 σ_{exp}/MPa	计算值 σ_c/MPa	试验值 σ_{exp}/MPa	计算值 σ_c/MPa
1	4.20	4.21	4.400	4.64	5.26	4.90	5.47	5.57
2	22.43	23.62	27.59	30.49	43.44	37.01	50.15	52.43
3	30.50	34.36	41.69	41.55	45.98	44.43	55.20	58.03
7	37.21	37.94	50.24	48.84	59.87	60.05	60.11	61.36
14	55.40	57.94	60.45	59.17	61.52	59.95	65.80	66.44
28	68.60	70.08	75.03	75.08	77.77	75.80	95.00	95.43

较好,当 $m_w/m_c=0.30$ 时,各龄期抗压强度的计算值和试验值最大的相差 2.5%。

经过进一步充实试验样本,提高计算的精度,可以使该计算公式更加完善,最终得到一种定量分析水泥粒径分布对水泥石强度的关系式。

根据上述建立的关系式,在水灰比相同时,水泥粒径分布不同,其对应的水化度不同,最终得到的水泥石的抗压强度也是不相同的,水泥颗粒越细,其水化速度越快,得到水化物的量就越多,其填充度就越高,所以计算其强度也是最高的,上述试验结果中也反映了这种关系:L-74 水泥粒径是最小的,根据模拟的公式计算的其各龄期的水化度是最大的,L-74 水泥在各龄期的抗压强度也是最高的。L-71 在其 4 种粒径分布不同的水泥中,其颗粒相对较粗,因此水化度和填充度均较低,所以其强度也应该是最低的。

这些试验结果进一步证实:水泥颗粒的状态对水泥石的结构有较大影响。一方面,水泥的比表面积决定相同时间产生的水化物的量;另一方面,水泥的粒径分布决定水泥浆体中的水泥颗粒堆积的密实程度。选择适当的粒径分布,可使水泥浆体处于最佳密堆积状态,同时又可提供充分的水化产物填充水泥浆体中原始充水空间,从而获得孔隙率和孔径小、结构均匀密实的水泥石。

5 结论

1)根据文献提供的原始数据,可以通过计算机模拟不同粒径水泥在不同水灰比下,各龄期的水化速度,建立了连续粒径分布水化度及水泥固相体积增量间的关系式。

2)本文中建立的多粒径(连续粒径分布)单组分水泥石强度与水泥粒径分布间的计算方法,其计算值与试验值吻合较好,可以根据水泥的粒径分布计算各水灰比时的填充度和强度,进而为研究水泥粒径分布对水泥石的影响奠定了一定的理论基础。

3)试验结果表明:在相同的水灰比下(水灰比为 0.30),粒径分布不同的水泥水化度不同,最后得到的水泥石的强度也不同。在试验所采用的 4 种粒径分布的试样中 28 d 抗压强度最大的相差 38.5%。这一试验结果反映了水泥的粒径分布对水泥石的强度有很大的影响。

参考文献(References):

- [1] WANG Aiqin, ZHENG Chengzhi, ZHEANG Ningsheng. Study of the influence of the particle size distribution on the properties of cement[J]. Cem Concr Res, 1997, 27(5): 685-695
- [2] 黄新,袁润章,龙世宗,等.水泥粒径分布对水泥石孔结构与强度的影响[J].硅酸盐学报,2004,32(7):888-891
- [3] 朱宝林,黄新,郭晔,等.浆体中连续粒径粉体的堆积密度研究[J].中国粉体技术,2006,12(1):26-30
- [4] 朱宝林,黄新,郭晔,等.浆体中连续粒径水泥颗粒的堆积密度研究[J].建筑材料学报,2006,9(4):447-452
- [5] 曾燕伟.水泥体系颗粒分布对水化影响的数学分析[C]//第二届全国水泥学术会议论文选集编辑委员会.第二届全国水泥学术会议论文选集.北京:中国建筑工业出版社,1988:264-267
- [6] BENTZ D P, GARBOCZI E J, HAECKER C J, et al. Effects of cement particle size distribution on performance properties of cement-based materials[J]. Cem Concr Res, 1999, 29: 1 663-1 671
- [7] BENTZ D P, HAECKER C J. An argument for using coarse cements in high-performance concretes[J]. Cem Concr Res, 1999, 29:615-618
- [8] 沈威,黄文熙,闵盘荣.水泥工艺学[M].武汉:武汉工业大学出版社,1990
- [9] 袁润章.胶凝材料学[M].武汉:武汉工业大学出版社,1996