

水泥浆体中连续粒径粉体的堆积密度研究

朱宝林¹, 黄新¹, 郭晔¹, 马保国², 朱洪波²

(1.北京航空航天大学 土木工程系, 北京 100083; 2.武汉理工大学 硅酸盐材料工程教育部重点实验, 湖北 武汉 430070)

摘要: 为了研究粒径分布对水泥石结构与性能的影响, 通过测定多组粒径分布不同的矿粉在流动度相同情况下的需水量, 得到矿粉不同粒径分布所对应的不同的堆积密度, 推导了浆体中连续粒径粉体的堆积密度公式。用该公式计算上述不同粒径分布的矿粉浆体的堆积密度及需水量, 计算结果与试验值基本吻合。说明该公式可以用来模拟诸如水泥、磨细矿渣、粉煤灰等胶凝材料细颗粒的堆积密度。

关键词: 矿粉浆体; 需水量; 连续粒径分布; 颗粒堆积密度

中图分类号: TU 502⁺ 4 文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2006) 01-0026-05

Research on Formula of Packing Density with Continuous Particle Size Distribution for Cement Paste

ZHU Bao-lin¹, HUANG Xin¹, GUO Ye¹,
MA Bao-guo², ZHU Hong-bo²

(1. Department of Civil Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory for Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: In order to explore the effects of particles size distribution on structure and properties of cement paste, based on measuring the water requirements of slag with different size distributions on the same fluidity degree, it was revealed that different size distributions determine different packing densities, and the formula of packing density with continuous particle size distribution for cement paste was developed. By this formula, the packing density of the different size distributions of slag and its water requirements were calculated and found to be the same with the testing results. The formula could simulate the packing density of the blend materials such as cement, fine-slag, and fly ashes.

Key words: granulated blast furnace slag paste; water requirements; continuous particle size distribution; packing density of particle

水泥的粒径分布对水泥石的结构, 进而对水泥石的性能影响很大, 它决定着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, 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影响, 最佳的粒径分布是提高水泥石性能的重要因素。

为此首先需要解决水泥粒径分布与堆积密度的关系。已有的成果大都仅限于以二粒径或三粒径体系的定性研究^[3]。而水泥是一种连续粒径分布的粉体, 因此现有的研究成果很难用于指导实际的水泥生产。适当的粒径分布可使细颗粒填入粗颗粒的孔隙之中, 从而提高水泥浆体的原始堆积密度。当细颗粒填入粗颗粒孔隙中时, 也将原占据孔隙的水挤出。这部分水对浆体的流动性没有贡献^[3], 这意味着适当的粒径分布可以在保持浆体同样流动度的情况下减少水灰比。本研究以多粒径(连续粒径)的矿粉颗粒为对象, 通过试验得到不同粒径分布矿粉在相同流动度下需水量差异, 进而建立堆积密度与粒径分布间的定量关系式。

1 试验方法和试验结果

1.1 试验方法

试验采用武汉钢铁公司生产的矿粉, 激光粒度测定仪测得的粒径分布见表 1; 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。矿粉浆体试样制备方法如下:

(1) 用电子天平(精度为 0.01 g)称取指定质量的矿粉、减水剂和水;

(2) 把高效减水剂放入已称好的水中, 搅拌均匀, 再放入装有矿粉的搅拌锅中;

(3) 搅拌按国家规范 GB/T1346-2001 进行。

本研究设计的流动仪如图 1 所示。该流动仪由漏斗架、圆柱筒和量筒 3 个部分组成, 圆柱筒的容量大于 120.0 mL, 内径为 3.61 cm, 其下端中部有一根据反复试验确定的直径为 1.33 cm 的圆孔; 量筒的

收稿日期: 2005-06-13。

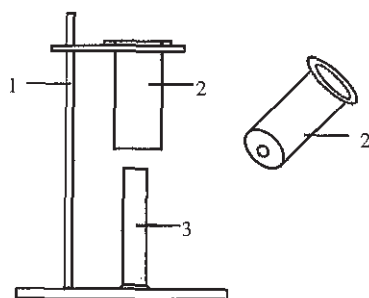
基金项目: 国家高技术研究发展计划“863”计划资助项目, 编号: 2002AA335050。

第一作者简介: 朱宝林(1981-), 男, 硕士研究生。

表 1 不同矿粉的体积频度

Tab.1 Volume frequency of different slag powder

粒径 $d/\mu\text{m}$	不同粒径矿粉体积频度 /%			
	L-20	L-22	L-24	L-26
25.021	6.08	0	3.63	2.20
20.0	9.44	10.61	9.53	0
17.8	4.38	22.44	0	0
15.9	18.84	10.66	0	0
13.8	11.30	13.94	3.13	0
11.9	14.49	6.70	16.18	3.16
10.0	14.85	10.59	16.79	9.50
7.81	8.56	11.36	19.43	14.54
5.94	9.75	9.44	23.39	53.56
3.75	0.26	4.19	7.78	16.84
1.88	0.05	0.07	0.14	0.20
密度 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.86	2.86	2.86	2.86



1—漏斗架, 2—圆柱筒, 3—量筒

图 1 圆柱筒型流动仪示意图

Fig.1 Fluidity instrument

容量为 100.0 mL, 内径为 2.70 cm, 最小刻度为 1.0 mL。

流动度的测试方法如下: 首先将圆柱筒下口封住, 把体积约 120 mL 制备好的试样立即注入圆柱筒, 此过程应在 20 s 内完成。然后轻轻振荡几下, 静止 5 s, 使气泡溢出; 最后把圆柱筒放到漏斗架上, 打开封口, 浆体在自重作用下连续的流动, 用秒表(秒表的最小刻度为 0.1 s)测定浆体流进量筒到达 h_1 液面和 h_2 液面(均取上液面)两个高度的时间($h_1 = 20.0 \text{ mL}$, $h_2 = 100.0 \text{ mL}$), 则时间差 Δt 即反映了浆体的流动速度, Δt 值越小, 表明浆体的流动性越大、粘性越小。每种配比的试样重复做 3 次, 只取平均值。研究表明, 这种浆体流动度的测试方法, 对于大流动度、低水灰比, 且水灰比微小变化时具有较高的灵敏性和稳定性^[4]。

1.2 试验结果

取矿粉 500.0 g, 减水剂 SP-8CR 掺量为 2.5%,

不同粒径矿粉在不同水灰比下流动时间的试验数据见表 2。根据表 2 数据, 通过作图法找到在流动时间为 121.50 s 时, 粒径不同的矿粉需水量(表 2, 图 2)。500.0 g 粒径分布不同的矿粉 L-20、L-22、L-24 的需水量与 L-26 需水量(为 110 g)相比分别多 9.25 g, 多 4.00 g, 少 2.50 g(图 2)。

表 2 不同水灰比下各粒径矿粉的测试数据

Tab.2 Measuring values of some slag powder under different water/cement ratio

矿粉试样	水灰比	流动时间 /s
L-20	0.235	305.10
	0.238	126.00
	0.240	80.20
L-22	0.225	138.50
	0.227	178.30
	0.230	116.30
L-24	0.215	121.50
	0.217	115.80
	0.219	86.20
L-26	0.220	121.50

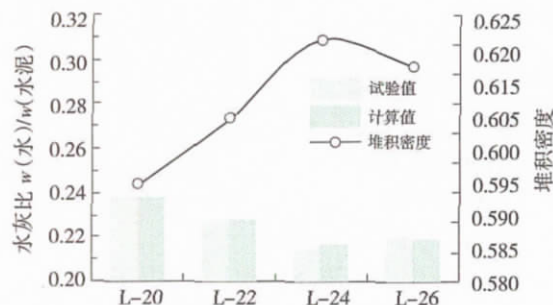


图 2 不同粒径分布需水量和堆积密度的关系

Fig.2 Relationship between water requirement and particle packing density of different particle size distribution

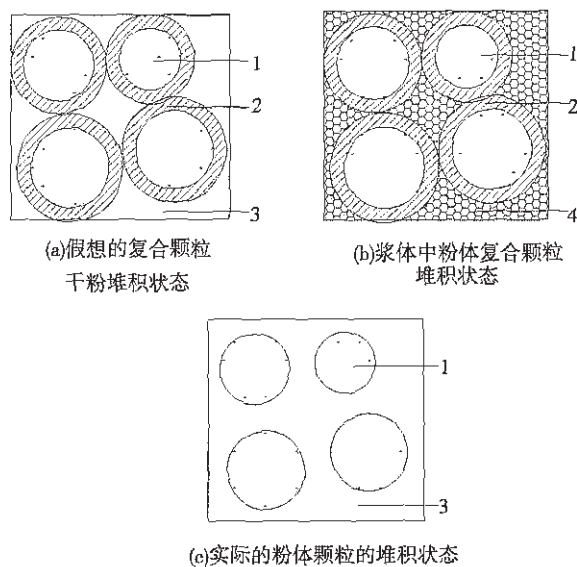
该试验结果证明, 不同粒径分布的粉体在相同流动度下的需水量存在着显著差异, 试验所用的 4 个矿粉试样中, 在相同流动度下需水量的差异竟可相差 10% 以上(如 L-20 与 L-24)。

不同粒径分布的矿粉需水量不同, 对应着不同的堆积密度。这 4 种粒组中, L-24 的需水量最小, 说明其粒径分布比较好, 矿粉浆体的原始堆积密度较大; 相反 L-20 的需水量较大, 说明其粒径分布较差, 因此堆积密度较低。这与后面计算的结果也相吻合(如图 2 所示)。

2 水泥浆体中粒径分布与堆积密度关系式的建立

许多学者^[1,6,7]研究了粉体堆积密度与粒径分布之间的关系,但浆体中水泥等胶凝材料的连续粒径堆积密度的关系式还未见有报导。为了定量反映上述粒径分布不同的粉体需水量不同,进而堆积密度不同的试验现象,本文推导了浆体中连续粒径粉体的堆积密度公式。

公式推导的基本思想:浆体中水泥颗粒表面包裹一层水膜如图 3 a),将其看作一个复合颗粒。它们共同组成相互接触的复合颗粒堆积模型,构成假想的干粉体系,从而可以用 Stovall 等人^[6]推导的关系式计算其堆积密度。然后建立浆体中实际粉体颗粒堆积密度公式与浆体中粉体复合颗粒堆积密度公式的关系,从而求得实际粉体颗粒堆积密度。通过试验以试验值与计算值相符合为标准,确定上述公式中的参数(或参函数)。



1—水泥颗粒, 2—水膜, 3—孔隙, 4—填充水
图3 水泥浆体中粉体颗粒堆积模型的示意图

Fig.3 Particle packing model of cement paste

2.1 干粉体系下理想球体堆积密度的计算公式

Stovall 等人^[6]推导了干粉体系下理想球状颗粒相互接触的堆积密度公式,如下:

$$\rho_i^* = \frac{\alpha_i}{1 - (1 - \alpha_i)[\eta_{i-1}g(i,1) + \dots + \eta_{i-1}g(i,i-1)] - [\eta_{i+1}f(i,i+1) + \dots + \eta_n f(i,n)]} \quad (1)$$

式中 ρ_i^* 为体系堆积密度; n 为粒径组分数目, 增大 n 值可以接近连续地反映粒径分布; α_i 为第 i 粒径组的等粒径堆积密度, 即同样大小的颗粒堆积时的堆积密度; η_i 为第 i 粒径组所占的体积分数; d_i 为第 i 粒径组的直径, 认为 $d_i > d_{i+1}$; $f(i,k)$ 为疏松效应, $k=i+1, \dots, n$; $g(i,k)$ $k=1, \dots, i-1$ 为墙体效应, 可以用粒径比来表示^[6-9], 它们对体系堆积密度的影响与相应粒径组的堆积密度 ϕ_k ($k=1, 2, \dots, n$) 呈线性关系。

假设 n 个粒径组分别充分密实堆积就会得到 n 个 ρ_i^* 值, 取 $\rho^* = \min \rho_i^*$ 即为干粉体系的堆积密度公式。

该堆积密度公式是于干粉体系下推导的, 它不考虑范氏力和静电力的影响, 但对水泥等胶凝材料的粉体不适用。因为水泥颗粒尺寸很小, 颗粒间范氏力和静电力的影响较大, 而且只有在浆体中讨论水泥等胶凝材料的堆积密度才有实际意义。所以如果要用该公式计算浆体中粉体的颗粒堆积密度, 应该在此基础上考虑上述的影响, 才可以应用该公式。

2.2 实际粉体颗粒堆积密度公式与浆体中粉体复合颗粒堆积密度公式的关系

由图 3 c) 和 b) 可以看出, 实际粉体颗粒的堆积密度与浆体中复合颗粒的堆积密度只相差一层水膜, 具体推导如下:

分别找出浆体中粉体复合颗粒中 η, α, ρ 和实际粉体颗粒体系中 η', α', ρ' 之间的关系, 代入(1)式就得到了实际粉体颗粒的堆积密度公式。

(1) $\eta \sim \eta'$ 的关系

每单位体积的水泥浆体中, 各粒径水泥颗粒所占的纯水泥颗粒体系的百分含量为: $\eta'_1, \eta'_2, \dots, \eta'_n$ 。根据球体的体积公式 $V = \pi D^3/6$ 和表面积公式 ($S = \pi D^2$) 可以得到各粒径颗粒的表面积为

$$6\eta'_1/d_1, 6\eta'_2/d_2, \dots, 6\eta'_n/d_n \quad (2)$$

设水膜的厚度为 h , $h \ll d$, 则各粒径水膜的体积约等于

$$6\eta'_1 h/d_1, 6\eta'_2 h/d_2, \dots, 6\eta'_n h/d_n \quad (3)$$

所以复合颗粒各粒径的体积为

$$(1+6h/d_1)\eta'_1, (1+6h/d_2)\eta'_2, \dots, (1+6h/d_n)\eta'_n \quad (4)$$

而复合颗粒各粒径的体积分数为

$$\eta_i = (1+6h/d_i)\eta'_i / \sum_{i=1}^n (1+6h/d_i)\eta'_i \quad (5)$$

(2) $\alpha \sim \alpha'$ 的关系

由于范氏力和静电力的影响, 都可反映在复合颗粒水膜厚度上, 而形状相同粒径不同的等粒径堆

积密度是一致的, 故取

$$\alpha = \alpha' \quad (6)$$

(3) $\rho \sim \rho'$ 的关系

若单位体积实际颗粒所堆积的体积为 V , 则实际体系的堆积密度为:

$$\rho_i = \frac{\text{实际颗粒体积之和}}{\text{堆积体积}} = \frac{\sum_{i=1}^n \eta'_i}{V} \quad (7)$$

保持堆积体积 V 不变, 相对应地假想体系的堆积密度可以表示为:

$$\rho'_i = \frac{\text{复合颗粒体积之和}}{\text{堆积体积}} = \frac{\sum_{i=1}^n (1+6h/d_i) \eta'_i}{V} \quad (8)$$

$$\text{所以, } \rho'_i = \rho_i \sum_{i=1}^n \eta'_i / \sum_{i=1}^n (1+6h/d_i) \eta'_i \quad (9)$$

$$\text{取 } \rho' = \min \rho'_i \quad (10)$$

就得到了实际粉体颗粒堆积密度公式。

由上述公式知, 当式中参数 f, g, h, α 确定之后, 只要给出水泥、矿渣等胶凝材料浆体的粒径分布, 就可以计算出其堆积密度。

2.3 矿粉需水量与其堆积密度的关系

由图 3(b)和(c)中可以清楚地看出粉体的需水量与堆积密度的关系。浆体中的水量为水膜水 + 填充水, 也即 $\rho_w (1 - \rho)$, 其中 ρ' 为公式 (10) 中所计算的实际粉体颗粒的堆积密度, 实际粉体颗粒的量为堆积密度与其密度乘积。从而得到堆积密度和水灰比的转化公式:

$$\text{水灰比 } w(\text{水})/w(\text{水泥}) = \rho_w (1 - \rho) / (\rho_w \rho) \quad (11)$$

式中 ρ_w 为水的密度; ρ_w 为水泥、矿渣等胶凝材料的密度; ρ' 为实际粉体颗粒的堆积密度。

其中 ρ_w, ρ_w 都已知, 就得出实际粉体颗粒堆积密度和水灰比的关系式, 由堆积密度与对应的水灰比之间的关系, 就可以通过试验测定不同粒径分布的需水量来获得堆积密度的试验值。

3.4 公式的适用性

如上所述, 当 f, g, h, α 已知时, 可以用公式 (1)、(5)、(9)、(11) 计算浆体中不同粒径分布粉体的堆积密度以及相同流动度下的水灰比。

取矿粉的等粒径堆积密度 $\alpha^{[10]}$ 为 0.5950。

水膜厚度与颗粒的比表面积有关, 比表面积越大, 越小^[11], Larrard^[7]、王爱勤^[9]等人的研究认为疏松效应 f 和墙体效应 g 与粒径比有一定的关系式。

编写堆积密度公式的计算机程序, 计算出 4 个

粒径分布粉体在浆体中的堆积密度及相应的水灰比与试验值对比, 根据最小二乘法的原理, 不断调整参函数 f, g , 反复计算, 直到计算值与试验值的差满足精度要求, 最终确定 f, g, h 。

$$f(i, k) = 0.52[(1 - d_k/d_i)^{28} + 3.15d_k/d_i (1 - d_k/d_i)^{29}] \quad k = i+1, \dots, n \quad (12)$$

$$g(i, k) = 1.13(1 - d_i/d_k)^{10} \quad k = i+1, \dots, i-1 \quad (13)$$

$$h = 0.3682(\sum d_i \eta_i/n)^2 - 0.4183(d_i \eta_i/n) + 0.1488 \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (14)$$

根据上述 f, g, h, α 代入 (1)、(5)、(9)、(11) 式得到矿粉的水灰比和堆积密度的计算值见表 3。

表 3 不同粒径分布矿粉堆积密度计算值与测试值
Tab.3 Calculating values and measuring values of particle packing density for different particle size distribution

矿粉试样	流动时间/s	水灰比		堆积密度
		试验值	计算值	
L-20	121.50	0.2385	0.2385	0.5965
L-22	121.50	0.2280	0.2278	0.6074
L-24	121.50	0.2150	0.2155	0.6206
L-26	121.50	0.2200	0.2194	0.6163

表中数据表明, 通过调整参函数 f, g, h , 可以使各试样的堆积密度计算值与测定值很好的吻合。说明可以利用本文所推导的公式计算不同粒径分布的粉体在浆体中的堆积密度, 可以用来指导复合水泥的粒径分布的优化。

3 结论

(1) 在流动度相同的情况下, 粒径分布不同的矿粉需水量不同, 在试验所采用的 4 种粒径分布的试样中用水量相差 2%~10%。这一试验结果反映了粒径分布不同的粉体在浆体中的堆积密度有显著的差异。

(2) 本文建立的连续粒径分布的粉体在浆体中粒径分布与堆积密度的关系式与试验结果吻合较好, 可以根据已知粉体的粒径分布计算其浆体中粉体的堆积密度。

参考文献(References):

- [1] WANG Aiqin, ZHENG Chengzhi, ZHANG 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, 龙世宗, 袁润章. 复合水泥粒径分布对强度影响的初步探讨[J]. 中国建材科技, 2000, 9 (5) :18-21.
HUANG Xin, LONG Shi-zong, YUAN Run-zhang. A tentative research on the effect of particle size distribution of composite cement on strength [J]. China Building Materials Science and Technology, 2000, 9 (5):18-21. (in Chinese)
- [3] 谢友均, 刘宝举, 龙广成. 水泥复合胶凝材料体系密实填充性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29 (6) :512-517.
XIE You-jun, LIU BAO-ju, LONG Guang-cheng. Study on dense packing properties of cementitious materials[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2001, 29 (6) :512-517.(in Chinese)
- [4] 朱宝林, 黄新, 马保国, 等. 大流动度水泥净浆流变参数的测试方法[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(6): 691-694.
ZHU Bao-lin, HUANG Xin, MA Bao-guo, et al. Method to evaluate rheological behavior of cement paste with high fluidity[J]. Journal of Building Materials, 2005, 8(6): 691-694. (in Chinese)
- [5] Stovall T, Delarrard F, Buil M. Linear Packing. Density Model of Grain Mixtures, Powder Technology, 1988 48: 1-12.
- [6] De Larrard F, Sedran T, Optimization of ultra_high_perfor-
- mance concrete by the use of a packing model. Cem. Concr. Res. 24 (1994) 997- 1009.
- [7] WANG Aiqin, ZHANG Chengzhi, ZHANG Ningsheng. The theoretical analysis of the influence of the particle size distribution of cement system on the property of cement [J]. Cem Concr Res, 1999, 29 (10) : 1721-1726.
- [8] 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.
HUANG Xin, YUAN Run-zhang, LONG Shi-zong, et al. Influence of cement particle size distribution on pore structure and strength of cement paste[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2004, 32 (7) : 888-891. (in Chinese)
- [9] 冯奇, 刘光明, 巴恒静. 颗粒级配对水泥基材料有害孔隙率的影响[J]. 同济大学学报 自然科学版, 2004, 32 (9) : 1168-1172.
FENG Qi, LIU Guang-ming, BA Heng-jing. Relation of grain grading and deleterious porosity of cement-based Materials[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2004, 32 (9) : 1168-1172.(in Chinese)
- [10] 乔岭山. 水泥的最佳颗粒分布及其评价方法[J]. 水泥, 2001, (8): 1-5.
QIAO Ling-shan. Optimum particle size distribution of cement and evaluating methods[J]. Cement, 2001,(8): 1-5.(in Chinese)

(上接第 19 页)

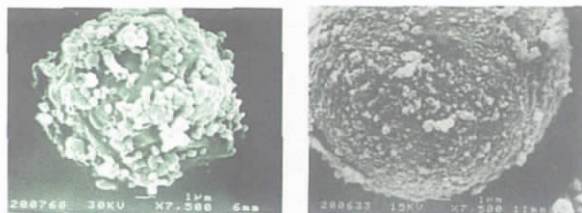


图 4 粉体表面改性后的扫描电镜照片
Fig.4 SEM image of modified particles

5 粉体表面改性与复合设备发展方向

现有粉体表面改性的大多数设备还是借用一些通用化工设备, 专用设备还较少, 因此, 今后将发展适应性强的专门的表面改性处理设备。对微米/纳米粉体来说, 粒径微细化、表面活性化、晶体结构复杂化被认为是今后的 3 大发展方向。但是, 现今这“三化”的处理工艺是独立设置的, 今后将发展复

合“处理工艺, 即将粒径微细化、表面活性化、晶体结构复杂化组合进行, 在同一工艺设备中达到几种目的。因此, 发展“复合”表面改性处理设备是今后粉体表面改性处理设备的发展方向之一。

参考文献 References):

- [1] 李凤生. 超细粉体技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
LI Feng-sheng. Superfine Powder Technology [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001.(in Chinese)
- [2] 刘伯元. 中国粉体表面改性设备的进展[J]. 中国粉体技术, 2003, 9(3):32-35.
LIU Bo-yuan. Progression of equipments of powders surface modification in China[J]. China Powder Science and Technology, 2003, 9(3): 32-35. (in Chinese)
- [3] 郑水林. 影响粉体表面改性效果的主要因素 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003, 4(1):13-16.
ZHENG Shui-lin. Effect of some factors on powder surface modification[J]. China Non-metallic Mining Industry Herald, 2003, 4(1): 13-16.(in Chinese)