

Design and Research on the Influence of Clinker Mineral Composition on the Properties of Alit-Baluminat Cement

Shitao Liu

Shanghai Construction Design Institute, Shanghai
Email: 791277042@qq.com

Received: May 21st, 2020; accepted: Jun. 4th, 2020; published: Jun. 11th, 2020

Abstract

The paper studies the effect of clinker mineral composition on the properties (rheological and expansion properties, pore structure, etc.) of alite-barium aluminate calcium cement. Results show that the shear stress of alit-barium aluminate calcium cement paste with different mineral composition varies with the shear rate, and the linear relationship between them belongs to the Bingham rheological equation. The expansion rate is also quite different, the expansion ratio of D mineral composition is the largest (Such as 28 d expansion rate of 0.0565%). The distribution and size of the pore size and the degree of hydration are different for different minerals. Among them: A sample 1 d, 7 d and 28 d of the total porosity is the smallest, divided into 24.63 percent, 20.06% and 13.62 percent, respectively. A sample of 1 d, 7 d and 28 d were the slowest hydropers, with 21.45%, 41.26% and 61.49%, respectively.

Keywords

Clinker Mineral Composition, Alite-Barium Aluminate Calcium Cement, Rheological, Expansion Properties, Pore Structure

熟料矿物组成对阿利特 - 硫铝酸钡钙水泥性能影响的设计和 research

柳世涛

上海中建建筑设计院有限公司, 上海
Email: 791277042@qq.com

收稿日期: 2020年5月21日; 录用日期: 2020年6月4日; 发布日期: 2020年6月11日

摘要

本文主要研究熟料矿物组成对阿利特-硫铝酸钡钙水泥性能(流变性和膨胀性能、孔结构等)的影响。结果表明:不同矿物组成的阿利特-硫铝酸钡钙水泥浆体的剪应力随剪切速率的流变曲线不同,且两者之间的线性关系属于宾汉姆流变方程;膨胀率也有较大的不同,其中D矿物组成的膨胀率最大(如28 d膨胀率为0.0565%);不同矿物组成试样的孔径的分布和空隙大小、水化程度各不相同,其中:A试样的1 d、7 d和28 d的总孔隙率最小,分别分24.63%、20.06%和13.62%;A试样的1 d、7 d和28 d的水化程度最慢,分别分21.45%、41.26%和61.49%。

关键词

熟料矿物组成,阿利特-硫铝酸钡钙水泥,流变性,膨胀性能,孔结构

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

以C3S和C2S矿物为主导矿物相的硅酸盐水泥早期强度(3 d)较低,后期强度较高(28 d及龄期较长)[1][2][3]。含钡硫铝酸盐水泥的矿物(C₂.75B₁.25A₃)作为优势矿物,具有水化速度快、早期强度高、凝结时间短等特点,但后期强度增强大较低。硫铝酸钙钡是一种快速硬早强水硬化矿物,也具有烧成温度低、水化微膨胀的特点[4][5][6]。程新和卢令超教授等将硫铝酸钡钙阿与利特结合,通过引入铝钙硫铝酸盐矿物相体系,合成了高凝性铝钙硫铝酸盐矿物相体系的早强矿物铝酸钡钙(C_(4-x)B_xA₃S)进入水泥熟料[7][8][9],从而提出阿利特-硫铝酸钡钙水泥。综合程新等教授对阿利特-硫铝酸钡钙水泥性能的研究,研究该水泥性能(比如力学性能和耐性性能等等)至关重要。

本文研究熟料矿物组成对水泥性能(流变性、膨胀性、孔隙结构等)的影响。设计4种不同的熟料矿物成分设计方案。为该水泥在各种建设工程项目中的推广应用提供了一定的技术支持和建议。

2. 试验材料和试验方法

2.1. 试验材料

水泥熟料所用材料为:分析纯化学试剂,主要有碳酸钙、碳酸钡、硫酸钡、三氧化铝、三氧化二铁、二氧化硅和氟化钙等。石膏为山东淄博某石膏矿厂产。

2.2. 试验方法

熟料和水泥的制备方法:按各种比例称取各原料,加水拌合均匀并压制成Φ60×10 mm试饼,以5℃/min升温至1380℃保温4 h。制得水泥熟料,然后磨细加适量石膏混合即得水泥。

3. 结果和分析

3.1. 熟料矿物组成对水泥流变性能影响的试验研究

A、B、C和D四个方案分别为:

方案 A: $6\% \text{CBA}\bar{S} + 62.83\% \text{C3S} + 13.87\% \text{C2S} + 7.84\% \text{C3A} + 9.46\% \text{C4AF}$

方案 B: $8\% \text{CBA}\bar{S} + 62.23\% \text{C3S} + 14.01\% \text{C2S} + 8.04\% \text{C3A} + 9.72\% \text{C4AF}$

方案 C: $6\% \text{CBA}\bar{S} + 62.56\% \text{C3S} + 13.34\% \text{C2S} + 7.76\% \text{C3A} + 10.34\% \text{C4AF}$

方案 D: $8\% \text{CBA}\bar{S} + 60.06\% \text{C3S} + 14.05\% \text{C2S} + 7.84\% \text{C3A} + 10.14\% \text{C4AF}$

其中: $\text{CBA}\bar{S}$ 为硫铝酸钡钙, C3S 为硅酸三钙, C2S 为硅酸二钙, C3A 为铝酸三钙, C4AF 为铁铝酸四钙。

在阿利特-硫铝酸钡钙熟料中加入 5% 的石膏磨细得到水泥, 水灰比 0.32, 测量水泥浆体粘度。计算出浆体的剪应力-剪切应变速率并做曲线如图 1 所示。

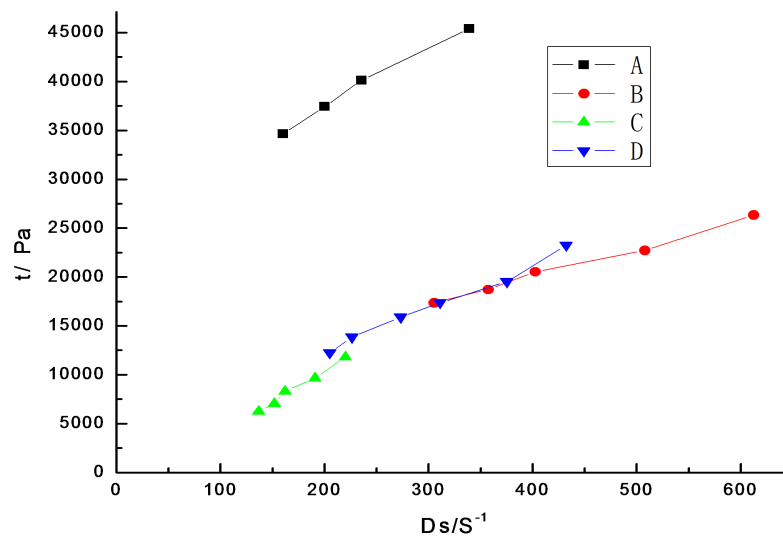


Figure 1. Results of the experiment on the shear stress and shear rate of the clinker mineral composition on the cement cement body

图 1. 熟料矿物组成对水泥浆体的剪应力和剪切速率影响的试验结果

由图 1 中可以看出: 矿物不同的水泥浆体的剪切应力随剪切速率的变化而变化, 但水泥浆体的流变曲线在屈服应力后趋于一条直线关系。在相同剪切速率的情况下, A 中矿物组成的水泥浆体的屈服应力较大, 其它三种矿物组成的水泥浆体的屈服应力相差不大。

采用剪切速率对不同矿物组成的水泥浆体的剪切应力进行了回归。回归分析结果见表 1 所示。

Table 1. Results of the test on the effect of shear stress τ and shear rate D_s on the composition of clinker minerals

表 1. 熟料矿物组成对剪切应力 τ 和剪切速率 D_s 影响的试验结果

序号	Mw/Mc	稠度/mm	回归方程	相关系数
A	0.35	48	$\tau = 25502.43 + 59.19 D_s$	0.997
B	0.35	48	$\tau = 3298.46 + 45.82 D_s$	0.996
C	0.35	48	$\tau = 8652.28 + 27.93 D_s$	0.998
D	0.35	48	$\tau = -2839.51 + 66.57 D_s$	0.993

表 1 的回归分析表明: 每个试样的剪应力与剪切应变之间的线性关系是相当明显的, 属于宾汉流变方程。方程的一般通式是: $\tau = a + b D_s$, 其中 a 为屈服应力, b 为塑性粘度。从表 1 中还可以看出: C 组试样的水泥浆体粘度最小, 相同条件下其浆体流动性较好。

3.2. 熟料矿物组成对水泥膨胀性影响的试验研究

在不同水化龄期下, 各组试样的膨胀率试验结果见图 2 所示。

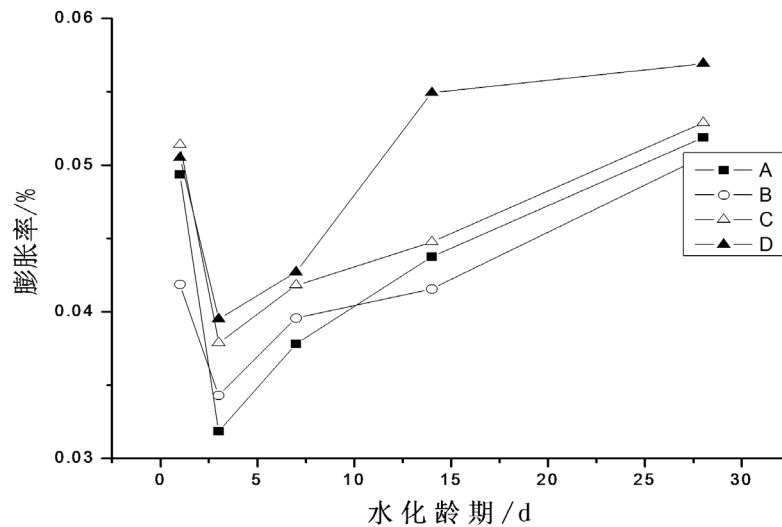


Figure 2. Results of the test on the effect of clinker minerals on the expansion properties of the slurry
图 2. 熟料矿物对浆体膨胀性能影响的试验结果

从图 2 中可以看出: 各组试样的膨胀率有较大的不同, 随着水化龄期的延长, 3 d 后开始膨胀, 水化 14 d 之前变化较大, 而 14 d 后趋于稳定, 在试件相同龄期情况下, D 矿物组成试样的膨胀率最大, 如 28 d 膨胀率为 0.0565%。

3.3. 熟料矿物组成对水泥孔结构和性能影响的试验结果

采用压汞法测试出随汞压力的增加压入硬化水泥浆体中汞体积的增加, 图 3 为不同矿物组成的试样压汞体积和压力的原始测试数据结果, 表 2 为由图 3 结算出来的硬化水泥浆体的孔结构分析的试验结果。

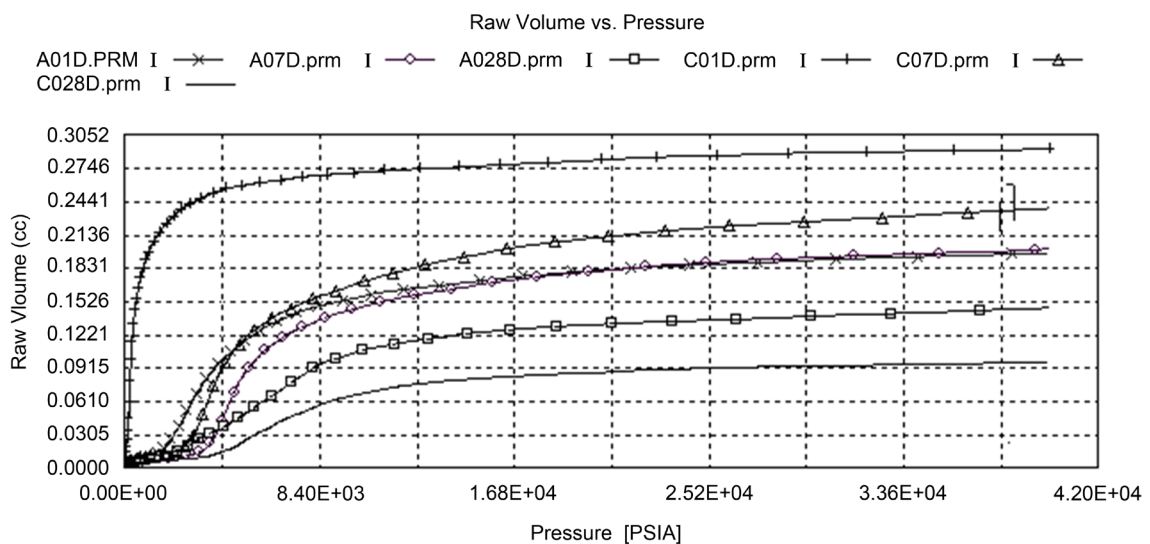


Figure 3. Test data graph for each group of specimen hole structure
图 3. 各组试样孔结构测试数据图

Table 2. Analysis of the hole structure of hardened cement**表 2.** 硬化水泥浆体的孔结构分析

编号	最可几孔径/nm	总孔隙率/%	孔径分布/%			
			<20 nm	20~100 nm	100~200 nm	>200 nm
A-1D	6.62	24.63	37.90	52.34	1.12	8.64
A-7D	5.56	20.06	24.68	69.56	0.87	4.89
A-28D	5.43	13.62	25.30	69.30	0.84	4.56
B-1D	5.41	24.76	16.03	42.54	20.37	21.06
B-7D	5.88	20.18	16.29	56.03	20.42	19.26
B-28D	5.43	17.95	19.48	69.75	2.10	8.67
C-1D	5.67	36.34	10.29	57.88	8.53	23.30
C-7D	5.98	26.71	24.13	54.52	9.87	11.48
C-28D	5.34	18.76	91.43	5.52	0.97	2.08
D-1D	5.33	29.95	14.59	64.74	18.8	32.19
D-7D	5.42	23.81	27.80	64.63	2.81	4.76
D-28D	5.36	12.44	25.20	65.48	0.50	8.78

从表 2 中可以看出：对于硬化水泥浆体，最大孔径在 5~6 nm 以内，属于凝胶孔，对硬化水泥浆体的力学性能不会有太大影响；从表 2 中还可以看出：随着水化龄期的增长，组分和水灰比相同的水化样品总孔隙率降低比较明显，矿物成分不同的孔隙率变化不同；其中：A 试样的 1 d、7 d 和 28 d 的总孔隙率最小，分别分 24.63%、20.06% 和 13.62%。

测定各试样不同龄期的结合水量和完全水化时的结合水量，用结合水法对硬化浆体的水化程度进行了测算。并测各试样对应各龄期抗压强度如表 3。

Table 3. The hydraization of hardened slurry**表 3.** 硬化浆体的水化程度

试样编号	水化程度 /%			抗压强度/MPa		
	1 d	7 d	28 d	1 d	7 d	28 d
A	21.45	41.26	61.49	27.23	63.12	82.54
B	29.18	46.56	68.92	29.96	66.12	89.03
C	26.54	50.16	71.42	28.02	60.35	83.76
D	25.89	44.87	63.97	24.85	61.36	81.28

从表 3 中可以看出：随着龄期的延长，各组成试样的水化程度逐渐增大，在相同龄期下，不同组成的水泥样的水化程度不一样；其中：A 试样的 1 d、7 d 和 28 d 的水化程度最慢，分别分 21.45%、41.26% 和 61.49%。

4. 结论

1) 不同熟料矿物组成的阿利特 - 硫铝酸钡钙水泥浆体的剪应力随剪切速率的流变曲线不同，在相同剪切速率的情况下，A 中矿物组成的水泥浆体的屈服应力较大；不同矿物组成的水泥浆体的剪切应力和剪切应变之间的线性关系属于宾汉姆流变方程；C 组试样的水泥浆体的粘度较小，相同条件下其浆体流动性较好。

2) 不同的矿物组成的阿利特 - 硫铝酸钡钙水泥的膨胀率有较大的不同, 在相同养护龄期条件下, 其中 D 组试样的水泥浆体的膨胀率最大。

3) 各熟料矿物组成试样的孔径的分布和空隙大小、水化程度各不相同; 水化程度随着龄期延长而逐渐增大, 在相同龄期下, 不同矿物组成的水泥样的水化程度不一样。

参考文献

- [1] 王燕谋, 苏幕珍, 张量. 硫铝酸盐水泥[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1999: 12.
- [2] 张丕兴, 张冠英. $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$ 晶体结构研究[J]. 中国建筑材料科学研究院学报, 1991(4): 10-18.
- [3] 沈叶青, 程新, 芦令超. 阿利特 - 硫铝酸钡钙水泥材料合成及其组成、结构与性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 济南大学, 2005.
- [4] 李秋英, 芦令超, 王守德. CaF_2 对阿利特 - 硫铝酸钡钙水泥性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(1): 101-104.
- [5] 芦令超, 王守德, 陈诚. 混合材对阿利特 - 硫铝酸钡钙水泥浆体抗硫酸盐侵蚀性的影响[A]. 中国材料研讨会论文摘要集, 2011: 22-26.
- [6] 李贵强, 芦令超, 王守德, 陈诚, 等. 阿利特 - 硫铝酸钡钙水泥抗硫酸盐侵蚀性能的研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(5): 1038-1043.
- [7] 轩红钟, 芦令超, 程新. 减水剂对阿利特 - 硫铝酸钡钙水泥性能的影响[J]. 水泥, 2008(2): 7-10.
- [8] 郭向阳, 芦令超, 王守德, 陈亚明, 程新, 王辉. 钡掺杂对高阿利特硅酸盐水泥熟料组成与性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(12): 2083-2089.
- [9] 李贵强, 穆秀君, 尹超男, 王守德, 芦令超. 掺杂锶对高阿利特水泥熟料制备及性能的影响[J]. 水泥, 2012(12): 6-9.