

水泥免烧砖强度形成和发展机理浅探

吴 煦

(土木工程系)

摘要 根据宏观试验和差热、 x 射线衍射岩相等的分析,探讨了水泥免烧砖强度形成和发展的机理,并提出提高水泥免烧砖强度的主要措施。

关键词 水泥免烧砖,水泥基复合材料,界面作用

0 引言

免烧砖(又称非烧结粘土砖),是一种节能型新型墙材料,近年来,它在国内已得到广泛的研制和应用。目前,根据免烧砖胶结材料的不同,大致分为石灰胶结型、水泥胶结型和水泥-石灰混合胶结型三种类型。本文在宏观试验和差热分析、 x 射线衍射分析和岩相分析的基础上,对水泥胶结红色花岗石残积土免烧砖的强度形成和发展机理作初步探讨,并提出促进其强度提高的主要措施。

1 水泥免烧砖强度形成机理的初步探讨

80年代初,美国 NMAB(美国国家材料顾问委员会)提出用水泥基复合材料这一新名词来概括水泥到各种水泥砼的一大类材料。

水泥免烧砖是水泥基复合材料之一,其强度形成和发展同样遵循这一类复合材料的基本规律——主要取决于组分本身和组分之间的界面粘结条件。具体地说,即取决于土料自身的构成和土、砂颗粒与水泥石之间的界面粘结。

1.1 自身构成

制造水泥免烧砖的土料,要求含有适宜的砂量。土料各颗粒的本身自重和平均粒径都较大,比表面积则较小,在压制水泥免烧砖允许的掺水量下,土粒和土粒、土粒和砂粒之间微弱的水胶连结不足以支持土粒(或砂粒)自身重量而有相互脱离的趋势,故未成型混合料呈松散状态。生产工艺要求土料与水泥粉应预先搅拌均匀,然后边搅拌边洒入已溶解了外加剂的适量的水。当土料本身自然含水率已达到或接近成型要求的掺水量时,外掺水量较少,可看成是土料

* 本文1990-06-09收到。

先被部分润湿后才加入水泥粉拌合的. 只有当土料自然含水率很低或接近于零时,才真正是土料与水泥粉预先干拌后才洒入拌合水的. 无论是哪一种情况,在掺入拌合水搅拌后的混合松散料都应当是砂粒、土粒或小土团和水泥粉、水、空气构成的多相体系,为松散堆聚结构. 此时,相对密度 D 接近于零, $D = \frac{e_{max} - e}{e_{max} - e_{min}}$. 式中, e_{max} 为最大空隙比, e_{min} 为最小空隙比, e 为空隙比. $e = V_v/V_s = V/V_s - 1$, 其中 V_s 为混合料中土颗粒等固体颗粒所占体积(cm^3), V_v 为混合料中空隙所占的体积(cm^3), V 为混合料的总体积(cm^3).

在成型过程中,在压力作用下水泥免烧砖中不同粒级颗粒间产生相对位移,使各颗粒重新排列,排出空气,增加密度,于是相对密度 D 趋于1. 此时,可看成是砂粒、土粒、水泥粉、水、空气构成的多相体系的紧密堆聚结构.

根据苏联 Б. В. Дерягин 理论,两个粒子间的作用力 $N_i = P_i - Q$, 其中, P_i 为两个粒子间的排斥力, Q 为范德华分子引力. 它们具有的势能(分子间结合力大小与此有关)为 $E_i = \int_1^\infty (N_i) dh$, 其中, h 为两粒子间距离. 当 h 被压缩时,粒子间产生巨大的压聚力. 刚成型顶出模的水泥免烧砖强度值很低,它来源于砂粒、土粒、水泥粉之间的聚合力、摩擦力和颗粒表层薄薄的公共水膜水胶连结. 此时的强度值仅仅为设计强度值的1/15—1/10. 尽管此时强度很低,各颗粒间的粘结力很弱,但这相互紧密的粘连正是促使水泥免烧砖强度形成和发展的先决条件. 界面作用从此起始.

1.2 盐基交换作用

红色花岗石残积土经过长期风化,不仅有石英、长石、云母等原生矿,也有高岭石、伊利石、蒙脱石等次生矿和 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等倍半氧化物存在. 当拌合水包裹在土粒表面时,在土粒表面就形成一层薄薄的水化膜,两个有水化膜的土粒间存在叠加的公共水膜,如图1所示. 由于土粒表层水化膜作用,有一部分 $Al-O$ 键和 $Si-O$ 键发生断裂,使生成 AlO_2^- 和 SiO_3^{2-} 离子. 假设土粒是由 $(m+n)$ 个 rH 分子构成,其中有 n 个分子离解,即 $nrH \longrightarrow nr^- + nH^+$. 未离解的 rH 分子与已离解的 nr^- 与 nH^+ 共存可表示为 $\{(rH)_m, nr^-, (n-x)H^+\} xH^+$, n 个离解的 rH 分子中 nr^- 仍与土粒的结晶骨架不可分,所以在土粒内表层带负电,产生了热力电位,形成了双电层的内层,而 H^+ 是反离子,有 $(n-x)$ 个处于吸附层中,形成了土粒双电层的外层, x 个处于扩散层中,这样使土粒具有带电性、吸收性和巨大的表面能. 见图2.

当然,反离子层并不只限于 H^+ ,土粒中可溶盐离解的 Na^+ , K^+ , 等出可能被吸引到反离子层中. 在水与水泥粉同时存在的情况下,它们能与水泥水化生成的 $Ca(OH)_2$ 中的 Ca^{++} 进行等当量吸附交换,用通式表达即



式中, a 为 M_1 离子的离子价. b 为 M_2 离子的离子价. 这种离子交换的顺序如表1所示.

表1 阳离子交换顺序表

交换能力	$Fe^{3+} >$	$Al^{3+} >$	$H^+ >$	$Ba^{2+} >$	$Ca^{2+} >$	$Mg^{2+} >$	$K^+ >$	$Na^+ >$	Li^+
离解能力	$Fe^{3+} <$	$Al^{3+} <$	$H^+ <$	$Ba^{2+} <$	$Ca^{2+} <$	$Mg^{2+} <$	$K^+ <$	$Na^+ <$	Li^+
离子半径(\AA)	0.67	0.57		1.48	1.06	0.78	1.33	0.98	0.78
原子量	55.8	27	1.008	137.4	40.12	24.3	39.1	23	6.9
离子价	+3	+3	+1	+2	+2	+2	+1	+1	+1

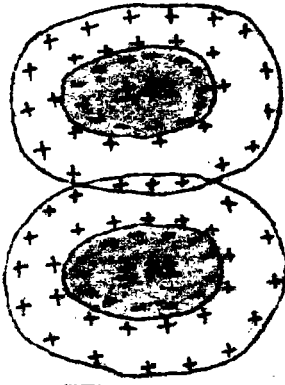


图1 土粒表层水化膜及公共水化膜示意

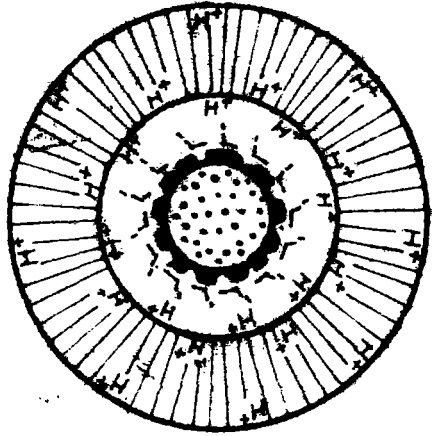


图2 土粒双电层结构示意

这种盐基交换的结果,改变了土颗粒的动电电位,形成一个个小的土粒凝聚体. 这些土粒凝聚体在水泥水化的进一步作用下,产生固结强度.

1.3 界面作用与水泥水化作用

土料与水泥粉干拌时,由于水泥粉掺加量仅为10%左右,只能有一部分砂粒表面和一部分土粒表面被水泥粉包裹. 但当加水拌合后,特别是在加压20.0—25.0MPa成型后会在水泥粉和水更多地包裹土粒和砂粒,使这一包裹过程更趋完全. 假想的构型如图3所示.

此时,水泥粉中各矿物成分 C_3S , C_2S , C_4AF , C_3A 迅速与颗粒表层水膜发生水化作用,生成的 $Ca(OH)_2$ 中的 Ca^{2+} 又立即与土粒表层反离子层内的离子进行盐基交换,随着这两个作用的进行,水化物就在水膜间生成并逐渐将水消耗完毕. 生成的凝胶体和完全或不完全的晶体,促使了水泥免烧砖强度的发展. 水泥的水化作用,可用下列反应式表示为

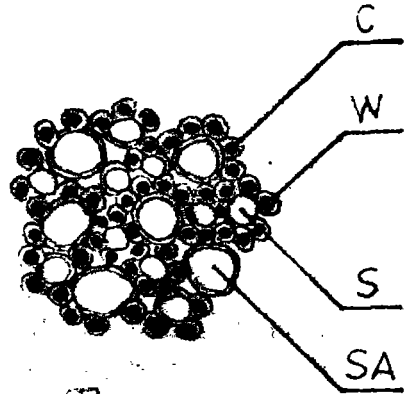
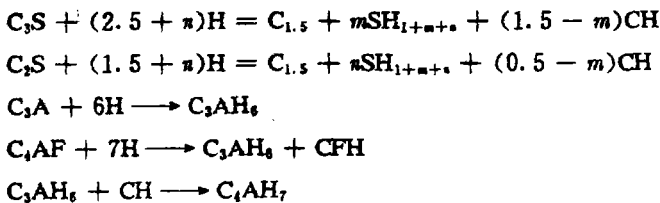
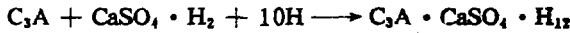
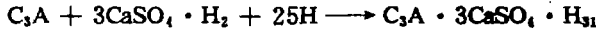


图3 砂粒、土粒被水泥粉和水包裹之构型

C—水泥, W—水, S—土粒, SA—砂粒

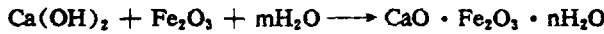
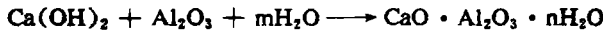
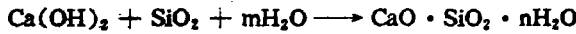


水泥水化产物的强度,理论上取决于水泥各矿物的含量.

$$R = a(C_3S) + b(C_2S) + c(C_3A) + d(C_4AF)$$

式中, a, b, c, d 表示含1%所对应的矿物时所测得的强度; $(C_3S), (C_2S), (C_3A), (C_4AF)$ 为计算得到的各相应矿物的含量(%).

实际上影响强度的因素十分复杂. 与水泥粉的细度、掺水量、养护条件、龄期等因素都有关. 且水泥掺量在水泥免烧砖中只占10%左右, 故这一部分强度效应对整个水泥免烧砖来讲并不占主导地位. 当水泥水化生成的 $Ca(OH)_2$ 离解出 Ca^{2+} 满足盐基交换作用后, 还会促使土粒及部分砂粒中所含的 SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 等氧化物的潜在活性得以发挥, 继续发生下列反应



虽这反应过程在常温下是缓慢的, 但对于 pH 值低于6的红壤土来说, 这一系列作用仍较明显. 特别是在制品密实度极大的状态下是可以促成土粒表面少量活性 SiO_2 和 Al_2O_3 与 $Ca(OH)_2$ 的化学反应, 生成低碱水化硅酸钙和低碱水化铝酸钙等. 在土粒与水泥石的界面上发生的这一系列作用强化了其界面粘结, 将进一步促进制品强度的增长. 由图4的差热分析曲线图可以看到 [I] 处有一个吸热峰是 $Ca(OH)_2$, 而 [I] 处有一个放热峰是 CSH(I) 和高岭石.

从 x 射线衍射线分析图与岩相分析照片可以看到, 其结果与差热分析曲线图的结果相关.

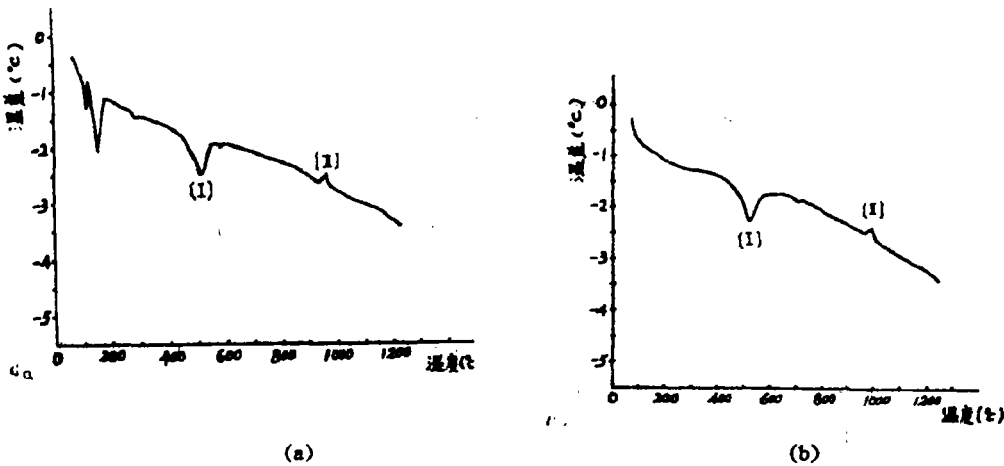


图4 水泥免烧砖差热分析曲线图

由图5的 x 射线衍射图可以看到, $Ca(OH)_2$ 的存在 (2. 447, 1. 634) 以及 CSH(I) 的存在 (4. 90; 3. 06, 1. 53), 也可看到极少量的 CAH_{10} 和 $C_3A(CS)_3H_{31}$ 及 $CaCO_3$. 主要的仍是高岭土 (约占 65%) 和石英 (约占 25%). 由图版 I 岩相分析照片可以看到呈板状的 $Ca(OH)_2$ 晶体和结晶很差的类托勃莫来石 CSH(I). 也可以清楚地看到水泥免烧砖不均匀的各粒径颗粒的堆聚构成.

前述盐基交换作用、水泥水化作用及界面作用并非各自孤立进行,它们互相配合,互为补充、交错进行,是一个连续的反应过程.反应的结果是水泥颗粒与土粒,水泥颗粒与砂粒相互间的水膜与公共水膜层随着各种水化产物的生成而逐渐消失,水化产物以凝胶状、晶体状(结晶或半结晶)富集于土粒和砂粒的表面并互相搭接、交错,随着界面反应不断完全,使水泥免烧砖的强度得到发展.

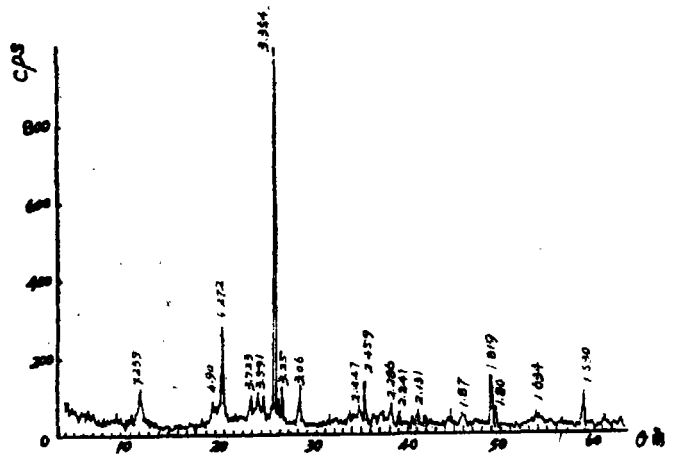
2 促使水泥免烧砖强度发展的主要措施

2.1 选择最佳土源

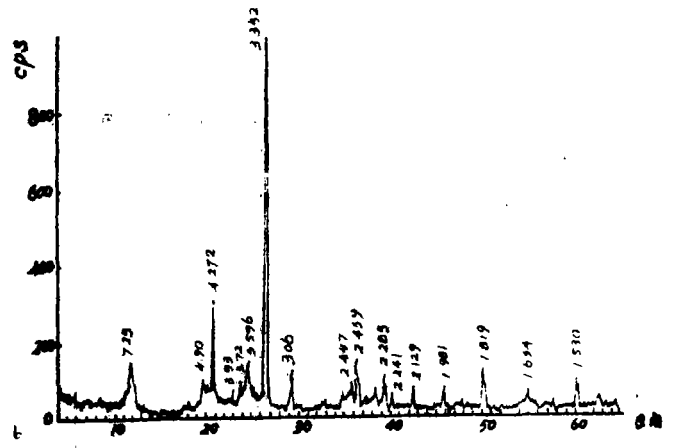
粘土矿物可分为三大组类——蒙脱石组、水云母组和高岭石组.适于制造水泥免烧砖的是水云母组和高岭石组,尤其以高岭石组为好.高岭石组矿物的结晶格架由互相平行的晶胞组成,每个晶胞有两层,一层是 Si-O 四面体,另一层是 Al-O-OH 八面体,晶胞之间通过 O^{2-} 和 OH^- 胶结连结,如图6所示.

高岭石组粘土矿物在风化壳中矿物质分解较彻底,形成各种氧化物和二氧化硅,属不饱和水铝硅酸盐阶段.其间的硅、铝、铁氧化物能与水泥水化生成的 $Ca(OH)_2$ 在土粒界面反应生成低碱性水化硅酸钙、水化铝酸钙和水化铁酸钙.这些界面生成物进一步胶结土粒,形成和发展了水泥免烧砖的强度.

根据实践,本省赤红壤和红壤均适于水泥免烧砖生产.由表2可知,其含砂量也较大,颗粒组成和级配均较合理,这也是促使强度形成的有利条件.在我省也还有一些其它土壤可使用,但考虑应充分利用劣质土并要使制品呈现艳丽的红色,适合群众的审美情趣.最佳土源的选定,是保证水泥免烧砖强度和耐久性的基本条件.



(a)



(b)

图5 水泥免烧砖的 x 射线衍射线曲线图

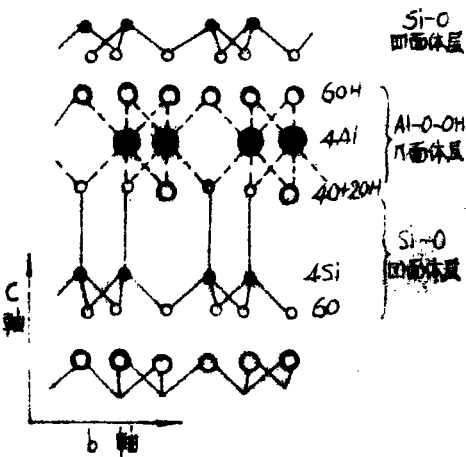


图6 高岭石组的结晶格架示意图

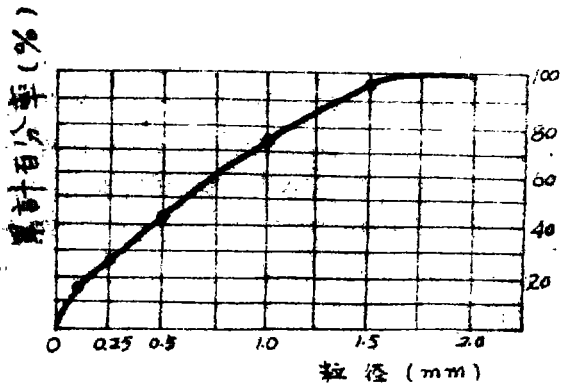


图7 泉州城东红色花岗石残积土的累积曲线图

表2 我省适于生产免烧砖的土壤

土 类		赤 红 壤	红 壤
分布地区		主要在我省东南部	主要在我省东南部
特 征		成土母质为花岗岩风化物,次生矿物以高岭土为主,富含铁铝氧化物,多为粘土矿物 pH=5.0	成土母质为花岗岩风化物,形成各种氧化物和二氧化硅,富含铁铝氧化物,含粘土矿物较多 pH=5.0--5.5
代表 理化 分析 样品	SiO ₂ (%)	38.40	43.79
	Al ₂ O ₃ (%)	38.43	43.19
	Fe ₂ O ₃ (%)	19.16	13.22
	含粘粒 (%)	48.78	42.83
	含砂粒 (%)	29.24	57.57

2.2 合理的颗粒级配

在满足上述粘土矿物条件的基础上,应选择含有一定粘粒的砂土和亚砂土.并希望土的不均匀系数 U_u 较大.表3即为泉州城东红色花岗石残积土筛分析结果.

表3 泉州城东红色花岗石残积土筛分析结果

粒组名称	卵石组	过粗砂	粗砂	中砂	细砂	过细砂
粒径(mm)	>2	2-1	1-0.5	0.5-0.25	0.25-0.1	<0.1
重量(g)	25	110	150	70	65	80
百分含量(%)	5	22	30	14	13	16

按上表可画出该土粒度或分的累积曲线.如图7所示.由图7可求出该土的不均匀系数

$$U_u = \frac{d_{60}}{d_{10}} = \frac{0.75}{0.10} = 7.5,$$

因 $U_u > 5$, 所以该土为不均粒土.

采用不均粒土利于成型,利于密实度的提高.在加压成型的过程中,在压头的作用下,各粒度的砂粒、土粒均产生相对位移进行重新排列,较细粒度的颗粒被压入较粗粒度颗粒的空隙中,使密实度增加,相对密实度趋于1.且颗粒间距靠近,使公共水膜加厚,有利于水泥水化作用

和盐基交换作用及界面作用。

因此,采用有合理颗粒级配的土料也是提高水泥免烧砖强度的有效途径之一。

2.3 优选外加剂

外加剂的作用及其效果在实际生产中已越来越显示出其重要性,但要进一步提高水泥免烧砖的强度则一定要对所用的外加剂加以优选,选择最好的掺配方案,在水泥混凝土中外加剂已成为除水、水泥、骨料以外的第四种构成材料,它能显著改善水泥混凝土的和易性、耐久性,提高强度并节约水泥,在水泥免烧砖中它的作用更为突出,因为它不仅要能促进水泥水化作用的进行,而且要有利于改善土料的物化性能,只有这样才能有利于水泥免烧砖强度的提高,我们在试验中选用 M 外加剂和 C 外加剂复合掺配使用,其配比为:水泥用量: M 外加剂掺量: C 外加剂掺量=100:0.2—0.3:1.0—1.5。

M 外加剂的掺入,可构成单分子或多分子吸附膜,促使水泥质点的分散。 $G=\sigma \cdot s$,式中, G 为体系自由能(尔格); σ 为表面张力(尔格/ cm^2); s 为表面积(cm^2)。

由上式可知,当 G 一定时,由于表面张力 σ 的降低而使表面积 s 增加,即水泥质点和水溶液的分散度显著增加,而 C 外加剂的掺入可增加水泥矿物 C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF 的溶解度,它们的复合掺配使用同时加速了水泥质点的分散和水泥矿物的溶解,也就是加速了水泥水化作用,促进了水化产物的生成,有益于制品强度的形成和发展。

水泥免烧砖生产工艺、成型设备、成型压力控制、养护条件等都已通过试验和实践基本定型,故上述措施是从另一方面提高水泥免烧砖强度的主要措施。

参 考 文 献

- [1] 张威恭编,工程地质学(上册),地质出版社,(1979).
- [2] 肖林等,建筑材料土泥土,水利电力出版社,(1987).
- [3] 福建师大地理系编,福建自然地理,福建人民出版社,(1987).
- [4] 林宣益,红土-石灰-水泥制品的反应产物和强度来源,江苏建材,4(1986).
- [5] 吴煦,免烧红砖与免烧青砖的研制,华侨大学学报(自然科学版),4(1989).
- [6] Lea, F. M., *The chemistry of cement and concrete* (Third edition), Edward Arnold (Publishers) Ltd, (1970).

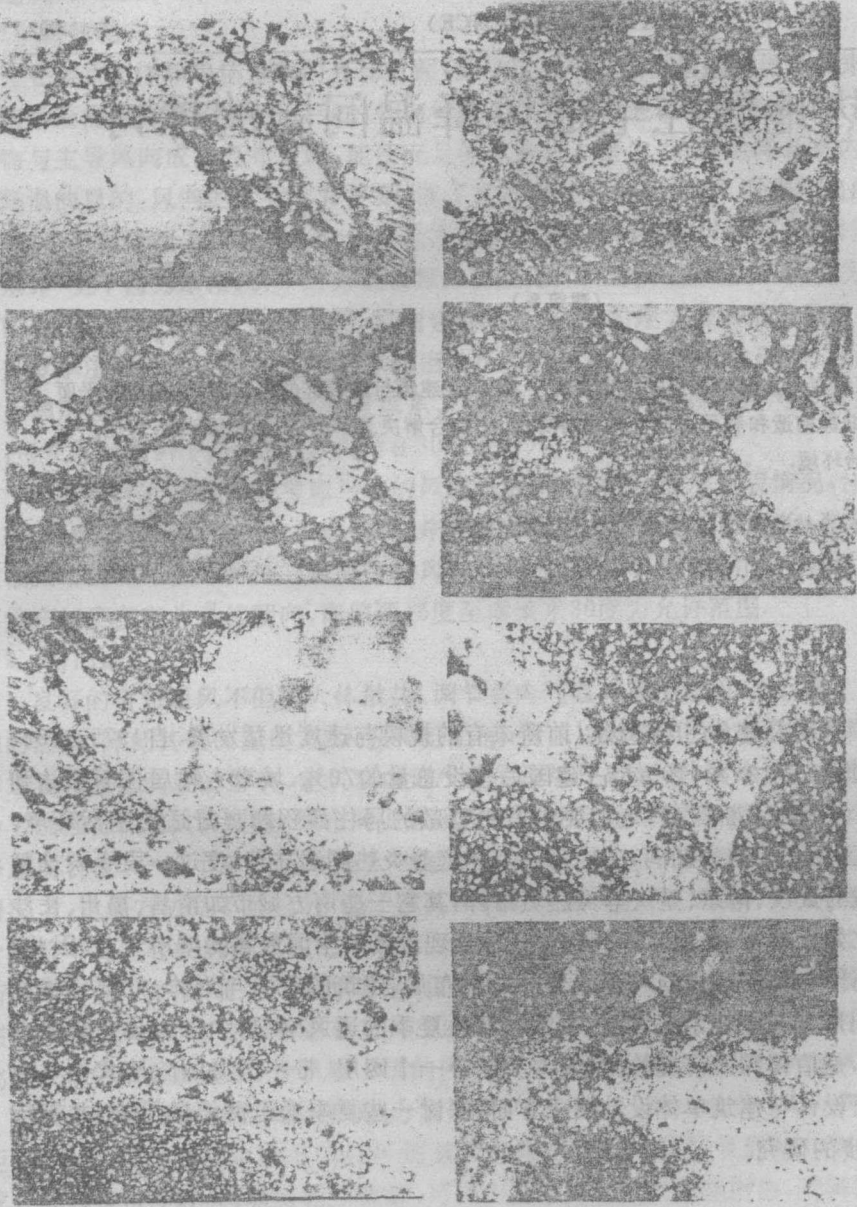
The Strength of Cement Unburned Brick with Reference to the Mechanism of Its Formation and Development

Wu Xu

(Department of Civil Engineering)

Abstract Based on macroexamination and differential thermal analysis as well as X-ray diffractometry and petrographic analysis, this paper makes a preliminary approach to the strength of cement unburned brick with reference to the mechanism of its formation and development. Some measures are proposed for improving the strength of cement unburned brick, namely, the cement brick exempted from burning.

Key words cement unburned brick, cement-based composite materials, interface action



1	2	3
4	5	6
7	8	

图版 I 说明

水泥免烧砖(90d)中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{CSH}(\text{I})$ ($\times 210$ 反光)

- 1、2、3、4——高岭石、石英、白云母、正长石等及片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体, 纤维状 $\text{CSH}(\text{I})$ 凝胶体;
- 5、6——毛细孔、石英晶体及部分水泥石颗粒凝聚体;
- 7、8——土颗粒及其外层水泥包裹体的水化产物 CSH , CAH 的结晶网及片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体.