

铝酸盐水泥对硅酸盐水泥性能及浆体结构的影响

徐玲琳, 王培铭, 吴广明, 李楠

(同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

摘要: 研究了铝酸盐水泥(质量分数 0.25 以内)与硅酸盐水泥混合体系的凝结时间、力学性能和干燥收缩率, 并采用量热仪、X 射线衍射仪、环境扫描电镜探讨了这些物理力学性能产生差异的原因。研究表明, 随着铝酸盐水泥掺量的增加, 混合体系的凝结时间不断缩短, 力学强度先略升(6%左右时达到最高)后大幅降低, 干燥收缩不断增加。少量铝酸盐水泥的掺入, 对硅酸盐水泥的水化影响不大, 仅造成水化早期浆体钙矾石的生成量微增; 但掺量超过一定值时, 将显著延缓硅酸盐水泥的水化, 浆体中钙矾石不断转化为单硫型水化硫铝酸钙, 非稳态水化铝酸钙也逐步发生晶型转变, 从而导致微结构明显劣化。

关键词: 铝酸盐水泥; 硅酸盐水泥; 水化; 机理; 性能

中图分类号: TU528.41

文献标志码: A

Effect of Calcium Aluminate Cement on Hydration Properties and Microstructure of Portland Cement

XU Linglin, WANG Peiming, WU Guangming, LI Nan

(Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Setting times, mechanical strength and drying shrinkage ratio of Portland cement and calcium aluminate cement (less than 25%) blended systems were investigated, which were also characterized by means of calorimetry, X-ray diffraction and environmental scanning microscopy. Results show that with the increasing of calcium aluminate cement, setting times of blended systems is shortened; the compressive strength first increases slightly (reach the utmost with 6% of calcium aluminate cement) and then decreases significantly, and the drying shrinkage grows continuously. In addition, except that the ettringite formation content increases slightly, lower content of calcium aluminate cement do not have obvious impact on the hydration of Portland

cement; while higher content will delay the hydration of Portland cement prominently, furthermore, the ettringite formed at early age also transfer to monosulphoaluminate and the unstable calcium aluminate hydrates transfer to stable garnets, which does great harm to the microstructure.

Key words: calcium aluminate cement; Portland cement; hydration; mechanism; property

硅酸盐水泥作为应用最广的无机胶凝材料, 因其凝结时间长、力学强度发展过慢、干燥收缩大等特点, 在特种场合中的应用受到限制。铝酸盐水泥速硬、耐化学及微生物腐蚀、耐冲击、耐磨^[1]等优点, 在一定程度上弥补了硅酸盐水泥的不足, 但易发生晶型转变致使强度倒缩, 所以通常仅被用于军事、抢修、冬季施工等特殊工程中。如何通过两种水泥的合理匹配, 实现两者性能互补、优势叠加一直是业界关注的重点。众所周知, 铝酸盐水泥可加速硅酸盐水泥的凝结^[2-5], 但使用不当易导致速凝, 因此多数场合下限制两者直接混合^[6]。随着对水泥水化认识地不断深入, 利用两种水泥混合已成功制备自流平砂浆、快硬砂浆和修补砂浆等特种砂浆^[7-8], 但针对铝酸盐水泥影响硅酸盐水泥水化的机理研究甚少且存在争议。GU Ping 等^[9-10]指出, 铝酸盐水泥的掺入会延缓硅酸盐水泥的水化; 而刁桂芝等^[11]则认为, 少量铝酸盐水泥等量取代普通硅酸盐水泥, 会降低混合体系的碱度, 加速硅酸盐水泥主物相 C_3S 的水化。因此, 本文在研究硅酸盐水泥-铝酸盐水泥混合体系的凝结时间、力学性能和干燥收缩性能的基础上, 采用量热仪、X 射线衍射仪、环境扫描电镜探讨混合体系的水化进程和浆体的微观结构, 旨在探明铝酸盐水泥对硅酸盐水泥水化的影响机制。

收稿日期: 2014-04-02

基金项目: 国家自然科学基金(51402216); 硅酸盐建筑材料国家重点实验室(武汉理工大学)开放基金(SYSJJ2014-10); “十二五”国家科技支撑计划(2012BA20B02)

第一作者: 徐玲琳(1986—), 女, 博士生, 主要研究方向为先进水泥基材料。E-mail: xulinglin@126.com

通讯作者: 王培铭(1952—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为先进水泥基材料。E-mail: tjwpm@126.com

1 试验

1.1 原材料

P·I 42.5 硅酸盐水泥(PC);CA50-A700 型铝

酸盐水泥(CAC);自来水;ISO 标准砂. 水泥的化学组成如表 1 所示.

1.2 质量配合比

分别以质量比为 3%, 6%, 9%, 12%, 15%, 20%, 25% 的铝酸盐水泥等量替代硅酸盐水泥. 水泥

表 1 水泥的化学组成

Tab.1 Chemical composition of cement

质量分数

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Loss
PC	0.215 0	0.652 0	0.041 4	0.024 0	0.025 7	0.028 9	0.008 4	0.006 7	0.003 2	0.026 7
CAC	0.044 3	0.389 0	0.394 0	0.137 0	0.006 0	0.001 0	0.001 3	—	0.018 2	—

砂浆的水胶比 0.50, 胶砂比 1:3.

1.3 试验方法

参照 GB/T 1346—2001《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》、GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法》和 JC/T 603—2004《水泥胶砂干燥收缩试验方法》分别测定水泥净浆的凝结时间以及水泥砂浆的抗压强度和干燥收缩率. 试件养护温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、湿度为 $(60 \pm 5)\%$.

量热仪测试方法: 采用 TAM Air 08 等温微量热仪, 量程设定为 600 mW, 称取 2 g 试样, 1 g 水, 迅速搅拌后放至温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、湿度为 $(60 \pm 5)\%$ 的样品腔中, 仪器每分钟自动记录一次数据.

X 射线衍射(XRD)样品制备及测试方法: 将水灰比为 0.5 的同配合比净浆与上述砂浆同等条件下养护至一定龄期, 取中间部分敲碎后用酒精在玛瑙研钵中边粉磨边终止水化, 磨至所得悬浮液肉眼观察全无颗粒感时将其倒在表面皿上, 在真空干燥器中干燥至质量恒定. 采用日本 Rigaku D/max2550 型 X 射线衍射仪测试, 工作电压 100 kV, 工作电流 250 mA, 滤波片为石墨弯晶单色器. 采用连续扫描模式, 2θ 扫描范围为 $5^\circ \sim 75^\circ$.

环境扫描电镜(ESEM)样品制备及测试方法: 样品成型同 X 射线衍射测试, 至规定龄期后取中间部分新鲜断面观察. 采用 FEI 公司 QUANTA 200 场发射环境扫描电子显微镜观察, 加速电压为 20 kV, 低真空模式.

2 结果及分析

2.1 凝结时间

图 1 显示了不同铝酸盐水泥掺量时混合体系的凝结时间. 由图可见, 随着铝酸盐水泥掺量的增加, 混合体系的初凝时间和终凝时间不断缩短, 这与文献[2-3]所得规律一致, 也进一步证明了铝酸盐水泥

对硅酸盐水泥凝结的加速作用. 铝酸盐水泥掺量为 15% 时, 初凝时间由单纯硅酸盐水泥时的 195 min 提前至 50 min, 终凝时间由未掺时 278 min 提前至 113 min; 当铝酸盐水泥掺量大于 15% 时, 混合体系发生速凝, 初凝与终凝仅相差 1~2 min.

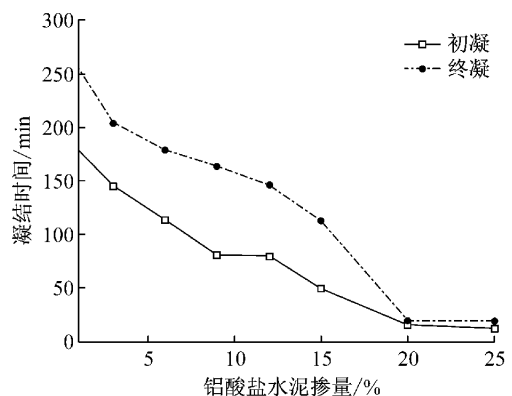


图 1 混合体系凝结时间与铝酸盐水泥掺量的关系

Fig. 1 Initial and final setting time of the blended cement systems

2.2 抗压强度

铝酸盐水泥掺量与混合体系 1, 3, 7, 28 d 的抗压强度之间的关系如图 2 所示. 由图可见, 除个别掺量

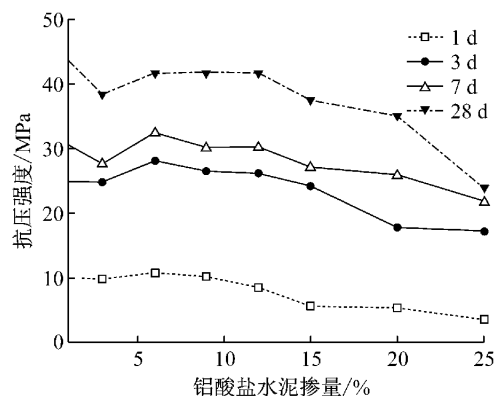


图 2 混合体系抗压强度与铝酸盐水泥掺量的关系

Fig. 2 Relationship between compressive strength of blended cement systems and content of CAC

以外,各龄期混合体系的抗压强度较纯硅酸盐水泥砂浆均有不同程度的降低,具体来说,随着铝酸盐水泥掺量的增加,混合体系各龄期的抗压强度均先略增后大幅减小——铝酸盐水泥掺量为 6% 时,混合体系 1 d 和 28 d 的抗压强度最大;铝酸盐水泥掺量为 9% 时,3 d 和 14 d 的抗压强度最大;但当铝酸盐掺量高于 20% 时,抗压强度降幅显著,例如,铝酸盐水泥所掺质量分数为 0.25 时,混合体系 28 d 的抗压强度仅为单纯硅酸盐水泥抗压强度的一半左右。

2.3 干燥收缩率

图 3 是不同铝酸盐水泥掺量下混合体系干燥收缩率。由图可知,随着铝酸盐水泥掺量的增大,除 3 d 龄期时干燥收缩率变化不大以外,其他龄期的干燥收缩率皆不断增大;当铝酸盐水泥所掺的质量分数在 0.12 内,干燥收缩率的增长并不明显;但当所掺质量分数大于 0.12 时,混合体系的干燥收缩率显著增大。此外,从干燥收缩随龄期的发展来看,混合体系在 3~7 d 间的干燥收缩率增幅明显,而 28~60 d 干燥收缩率间的增幅较小。

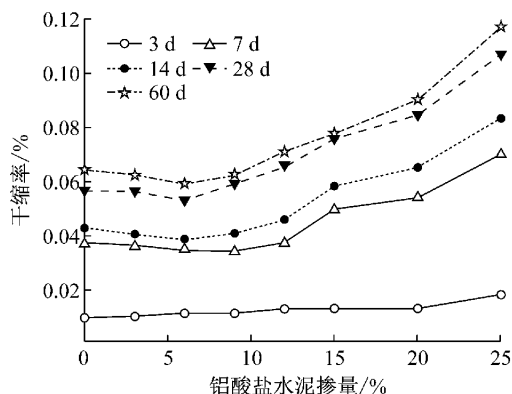


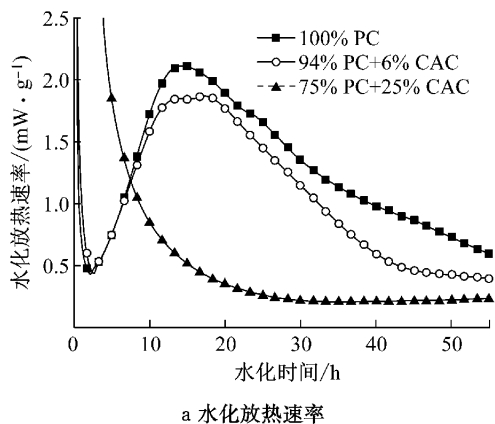
图 3 混合体系干燥收缩率与铝酸盐水泥掺量的关系

Fig.3 Relationship between drying shrinkage ratio of blended cement systems and content of CAC

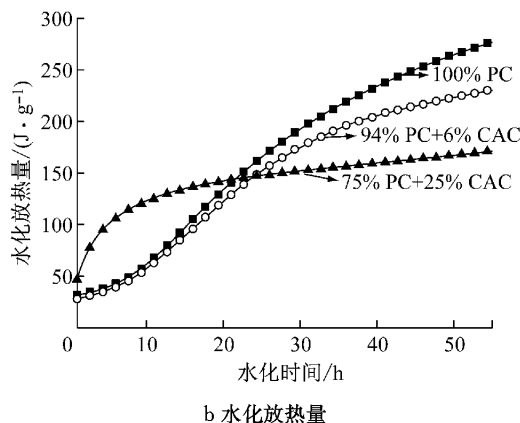
2.4 水化热

为便于对比铝酸盐水泥对混合体系水化放热过程的影响,图 4a 和 4b 分别对比了水化 55 h 内单纯硅酸盐水泥浆体[100% (质量比,余同)PC]和分别掺质量分数为 0.06, 0.25 的铝酸盐水泥所得混合体系水泥浆体(94%PC+6% CAC, 75%PC+25% CAC)的水化放热速率及水化放热量。由图 4a 可知,掺质量分数为 0.06 铝酸盐水泥时,由 C_3S 水化引起的第二放热峰^[12]明显低于纯硅酸盐水泥,且出现了一个“肩峰”;而铝酸盐水泥掺质量分数为 0.25 时,直至 55 h 仍未出现第二放热峰,由此可见,铝酸盐水泥的掺入大幅延迟了 C_3S 的水化。此外,由水化放热量曲

线(图 4b)可知,遇水的 20 h 内,掺质量分数为 0.25 铝酸盐水泥所得混合体系的水化放热量远大于其他两种体系,这可能是水化铝酸钙和钙矾石的快速生成所致;但随后直至 55 h,其水化放热量增长尤为缓慢,水化进入诱导期;而硅酸盐水泥及掺质量分数为 0.06 铝酸盐水泥的混合体系的水化放热量则不断增长。



a 水化放热速率



b 水化放热量

注:图中百分数均为质量百分比。

图 4 不同混合体系遇水 55 h 内的水化放热速率及水化放热量

Fig.4 Rate of heat evolution and hydration heat of blended cement systems within the first 55 hours

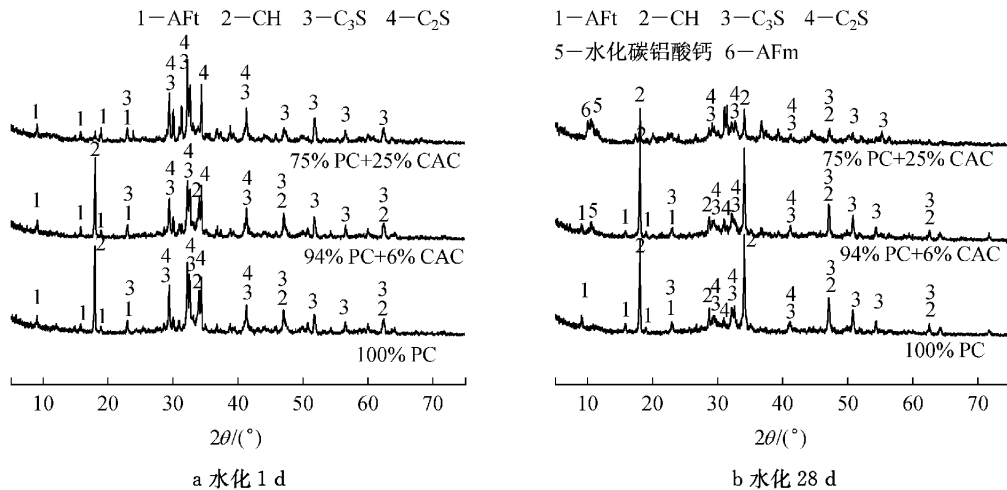
2.5 水化产物

图 5 为混合体系水化 1 d 及 28 d 后的 XRD 谱。由图 5a 可知,1 d 后的 XRD 谱中 30° 左右均出现了很强的 C_2S 和 C_3S 衍射峰,这表明无论是否掺入铝酸盐水泥,水化 1 d 后的浆体中均存在大量未水化的硅酸盐水泥熟料。随着铝酸盐水泥掺量的增加,XRD 谱中 $Ca(OH)_2$ 晶体(CH)的特征峰不断削弱,当铝酸盐水泥所掺质量分数为 0.25 时,几乎探测不出 CH 的特征峰。基于 CH 是硅酸盐水泥矿物 C_3S 、 C_2S 的主要水化产物之一,其含量能间接反映硅酸盐水泥的水化程度^[12],可推测铝酸盐水泥显著延缓了硅

酸盐水泥的水化。

水化 28 d 时(图 5b),XRD 谱中 C_2S 和 C_3S 的特征峰强度较 1d 时大幅削弱,说明此时大部分硅酸盐水泥熟料已参与反应,而相应 CH 生成量显著增加。此外还可看出,铝酸盐水泥所掺质量分数为 0.06

时,XRD 谱中出现了水化碳铝酸钙的特征峰,这很可能由铝酸盐水泥水化生成的水化铝酸钙被碳化所致;当铝酸盐水泥掺量升至质量分数为 0.25 时,钙矾石的衍射特征峰已完全消失,而出现明显的单硫型水化硫铝酸钙(AFm)特征峰。



注:图中百分数均为质量百分比。

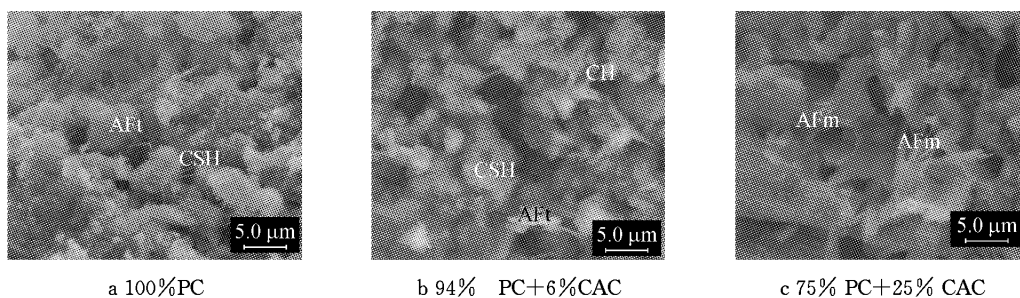
图5 混合体系水化 1 d 及 28 d 的 XRD 谱

Fig.5 XRD spectra of blended cement pastes hydrated for 1 d and 28 d

2.6 浆体微观形貌

图 6 是不同混合体系水泥砂浆水化 28 d 的断面形貌。对比图 6a 和 6b 可知,28 d 龄期时,掺入 6% 铝酸盐水泥后所得混合体系浆体的微观形貌(图 6b)与单纯硅酸盐水泥(图 6a)的微观形貌并无显著差别,均可见一定量绒球状的 CSH 凝胶、板片状的 $Ca(OH)_2$ 以及针柱状钙矾石;但当铝酸盐水泥所掺质量分数升至 0.25 时(图 6c),浆体中仅可见大量板

片状物质,却观察不到针柱状钙矾石。结合上述 XRD 分析结果可知,浆体中的板片状物质为水化铝酸钙及 AFm 的混合物,前者由铝酸盐水泥直接水化而成,后者因为混合体系早期生成的钙矾石由于缺少 SO_4^{2-} 转变而致。此外,掺质量分数为 0.25 铝酸盐水泥时浆体的断面微结构较疏松,可见大量直径高达数微米的大孔存在。



注:图中百分数均为质量百分比。

图6 水化 28 d 的水泥砂浆断面形貌

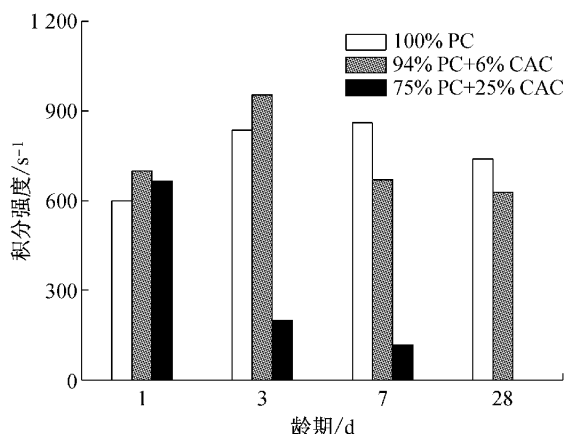
Fig.6 ESEM pictures of pastes hydrated for 28 d

3 机理讨论

钙矾石的形成速度快,能够补偿收缩,所以其生成及转变对混合体系的凝结时间和收缩等性能具有

重要影响^[13-14]。图 7 是通过 JADE 5.0 软件计算所得不同龄期浆体 XRD 谱中钙矾石的特征峰面积。由图 7 可知,在所研究的龄期中,各体系中钙矾石的生成量均先增后减——铝酸盐所掺质量分数为 0.06 时,1 d 和 3 d 龄期时浆体中钙矾石生成量大于其他体

系,这是因为铝酸盐水泥的掺入使得浆体中的铝质来源增多,促进了钙矾石的生成;但当铝酸盐所掺质量分数高达 0.25 时,虽 1 d 时钙矾石的生成量略高于纯硅酸盐水泥浆体,但 3 d 时钙矾石的生成量明显下降,至 28 d 时几乎完全消失. 结合 XRD 及 ESEM 的结果可知,此时针柱状的钙矾石转变为六方片状的 AFm.



注:图中百分数均为质量百分比.

图 7 不同龄期浆体的 XRD 谱中 AFt 特征峰积分强度

Fig. 7 The relationship between integral intensity of AFt in XRD spectra and curing time

少量铝酸盐水泥掺入硅酸盐水泥后,促进了钙矾石的生成,加速凝结的同时,也对早期强度起一定的促进作用,这与 Gu Ping 等^[9]研究结果一致;但若掺量超过一定值时,混合体系的抗压强度较单纯硅酸盐水泥显著降低、干燥收缩亦显著增大,这主要由三方面导致:一方面,因为浆体的凝结极为迅速,水化产物根本来不及分散,孔隙填充率低,且大量片状水化铝酸钙及铝胶等水化产物包裹在未水化颗粒表面,对继续水化不利. 另一方面,从水化进程来讲,掺入质量分数为 0.25 的铝酸盐水泥的混合体系水化 1 d 的 XRD 谱上未出现 CH,且至 55 h 时水化放热速率曲线上仍未出现第二放热峰,两者共同证明铝酸盐水泥的掺入显著延缓了硅酸盐水泥的早期水化(主要因素). 并且根据水泥化学理论可知,水化生成 AFt 时固相体积增大 164%,而生成 AFm 时固相体积仅增加 79.2%,所以二元体系浆体中大量 AFt 转变为 AFm 后,必然导致固相体积减小,孔隙率增大^[12](AFt 的密度为 $1.73 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, AFm 的密度为 $1.80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). 此外,高掺量的铝酸盐水泥在水化早期生成了 CAH_{10} , C_2AH_8 等非稳的水化产物(因为该类物质的结晶度较低,所以 XRD 难以探测),但随着水化龄期的增长,这些非稳态的水化铝酸钙晶

体会逐步转变为稳态的 C_3AH_6 (水石榴子石),使得固相体积大幅降低^[12]. 因此,在上述多重因素的共同作用下,混合体系的抗压强度明显低于硅酸盐水泥,且铝酸盐水泥掺量越高,混合体系砂浆的强度越低,同时伴随产生的干燥收缩率亦越大.

4 结论

(1) 随着铝酸盐水泥掺量的增加,混合体系凝结时间不断缩短,掺量高于 20% 时发生速凝;抗压强度先略升(铝酸盐水泥所掺质量分数为 0.06 左右时达到最大)后大幅降低;干燥收缩率也不断增大,所掺质量分数高于 0.12 时增幅尤为显著.

(2) 低掺量的铝酸盐水泥对硅酸盐水泥的水化进程影响不大,但较高掺量铝酸盐水泥显著延迟了硅酸盐水泥的水化.

(3) 掺入铝酸盐水泥后,浆体中钙矾石生成量虽在水化短期内略有增加,但因浆体中石膏等硫质来源不足,钙矾石不断转变为单硫型水化硫铝酸钙,且早期生成的非稳态水化铝酸钙也发生晶型转变,致使铝酸盐水泥高达一定值时,混合体系硬化浆体的微结构显著劣化,宏观上表现为抗压强度较单纯硅酸盐水泥大幅降低、干燥收缩大幅升高.

参考文献:

- [1] Scrivener K L. Advanced concrete technology: constituent materials[M]. Oxford: Elsevier, 2003.
- [2] 乔欢欢, 卢忠远, 严云, 等. 特种水泥对普通硅酸盐水泥性能的影响[J]. 混凝土, 2008(3): 68.
QIAO Huanhuan, LU Zhongyuan, YAN Yun, et al. Influence of special cement on the property of Portland cement[J]. Concrete, 2008(3): 68.
- [3] Zhang X, Yang Y, Ong C K. Study of early hydration of OPC-HAC blends by microwave and calorimetry technique[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(9): 1419.
- [4] 黄明城. 普通硅酸盐水泥与铝酸盐水泥混合性能研究[D]. 上海: 同济大学, 2008.
HUANG Mingcheng. Research on properties of compounds of ordinary Portland cement & calcium aluminate cement[D]. Shanghai: Tongji University, 2008.
- [5] Amathieu L, Bier A, Scrivener K. Mechanisms of set acceleration of Portland cement through CAC addition[C]// International Conference on Calcium Aluminate Cement. Edinburgh: [s. n.], 2001: 303-317.
- [6] 袁润章. 胶凝材料科学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996.
YUAN Runzhang. Cementitious materials science[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 1996. (下转第 753 页)