

矿渣微细粉掺量对水泥水化产物的影响

肖 万, 马鸿文

(中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 利用 X 射线衍射、TG-DSC 综合热分析以及环境扫描电子显微分析技术等, 研究了矿渣微细粉对水泥水化产物钙矾石、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、CSH 凝胶等的影响规律。研究表明, 在水化早期, 矿渣微细粉即参与水泥水化进程, 显著影响水泥水化产物钙矾石、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CSH 凝胶等的生成速度和生成量及微观形貌, 并且随着其掺量增大及水化时间延长, 矿渣微细粉参与水泥水化反应程度逐渐提高。

关键词: 矿渣微细粉; 水泥浆体; 水化产物; 生成量; 微观形貌

中图分类号: P579; X75

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0882-07

The influences of slag ultrafine powder on the cement hydration products

XIAO Wan and MA Hong-wen

(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The influences of slag ultrafine powder (SUP) on such cement hydration products as ettringite (AFt), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CSH gel under different hydration time spans were studied by using XRD, TG-DSC and ESEM techniques. The results show that SUP participates in the cement hydration process and remarkably affects the formation rate, product content and morphology of hydration products. Moreover, with increasing SUP dosage and prolonging hydration time, SUP gradually further affects the cement hydration products.

Key words: slag ultrafine powder (SUP); cement paste; hydration product; product content; morphology

矿渣微粉已广泛应用于改善水泥基材料的物理力学性能和耐久性能。目前, 通过粉磨提高矿渣微粉的细度得到矿渣微细粉并提升其活性, 从而进一步改善水泥基材料的性能方面已取得一些研究成果 (Zhang and Han, 2000; Feng *et al.*, 2000; Long *et al.*, 2002; Tang and Li, 2006)。Tang 和 Li (2006) 研究发现矿渣微粉的活性与其细度之间具有一定的线性正相关性, 原因在于细度越大, 矿渣的比表面积越大, 与水泥水化产物氢氧化钙接触而反应的几率也越大, 致密性也就越高。因此, 相对于普通细度的矿渣微粉 (其颗粒粒径在 $5 \sim 45 \mu\text{m}$ 之间), 矿渣微细

粉由于细度更大 (粒径一般不超过 $20 \mu\text{m}$), 能够显著降低水泥浆体的粘度和屈服应力, 改善水泥基材料流动性、强度和耐久性能 (Zhang and Han, 2000), 以用于制备超高强度的水泥混凝土等 (Feng *et al.*, 2000; Long *et al.*, 2002)。材料的组成和结构决定着材料的性能。对水泥基材料而言, 其组成不仅影响到其宏观性能, 而且还影响到水泥水化程度、水化产物生成量、生成速度和形貌等水化进程参数。矿渣微细粉之所以能够改善水泥基材料的宏观性能, 是因为它影响了水泥水化进程中水泥水化产物的生成状况、水化程度和微观结构等。

收稿日期: 2013-06-21; 修订日期: 2013-09-22

基金项目: 矿物材料国家专业实验室开放基金课题 (2008D002)

作者简介: 肖 万 (1975-), 男, 博士研究生, 主要从事岩石矿物材料研究, E-mail: xiaowan@cugb.edu.cn; 通讯作者: 马鸿文 (1952-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物材料科学及制备技术的教学与研究, E-mail: mahw@cugb.edu.cn

目前,针对普通细度的矿渣微粉影响水泥水化进程的研究已较多,研究发现矿渣微粉在水泥水化中后期才参与到水泥水化反应中,生成 CSH 凝胶等,从而提高水泥基材料的宏观性能(Sha and Pereira, 2001; Olson and Jennings, 2001; 郑克仁等, 2005; 刘仍光等, 2012),但针对细度更大的矿渣微细粉影响水泥水化进程的研究鲜有报道。鉴于此,本文主要利用 X 射线衍射、热分析以及环境扫描电镜等多种分析技术,研究探讨矿渣微细粉对水泥水化过程中主要的水泥水化产物生成情况及其微观形貌的影响规律。

1 原材料

实验用硅酸盐水泥为 P. II 52.5R,矿渣微细粉为利用 S95 普通矿渣微粉分选得到,水泥和矿渣微细粉(SUP)的化学组成见表 1,表 2 为水泥的物理及力学性能。利用激光粒度分析仪测定得到的水泥和矿渣微细粉粒径分布见图 1。矿渣微细粉的特性参

数见表 3。矿渣微细粉的这些特性参数和玻璃相含量越大,矿渣的潜在胶凝活性越大(Hooton and Emery, 1983),由表 3 可以看出该矿渣微细粉的特性参数远超过水泥基材料用矿渣的特性参数要求。图 2 为矿渣微细粉的 XRD 图谱,显示矿渣微细粉的物相主要为玻璃相以及极少量的黄长石晶相。实验用水为自来水。

2 实验方案

2.1 配合比

实验采用水泥净浆,矿渣微细粉(SUP)在水泥净浆中替代水泥量分别为水泥质量的 0%、10% 和 20%,水灰比为 0.5。

2.2 测试方法

(1) X 射线衍射测试(XRD)

样品制备:将矿渣微细粉与水泥、水等原材料混合均匀,成型制备样品,放在(20±2)℃、90%RH 的养护室养护到预定龄期,取出样品并利用工具敲碎

表 1 水泥和矿渣微细粉的化学组成

$w_B/\%$

Table 1 Chemical components of cement and SUP

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	MnO	ZnO	SrO	Mass Loss
水泥	64.8	21.8	5.12	3.31	2.22	0.63	0.19	0.20	1.17	0.02	0.12	0.11	1.21
SUP	40.9	31.7	15.3	0.35	2.44	0.22	0.31	0.68	7.92	0.26	-	0.07	1.45

表 2 水泥的物理力学性能

Table 2 Properties of P. II 52.5R cement

密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	比表面积 ($K \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$)	凝结时间/min		抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
		初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d
3.17	380	185	255	30.7	60.6	6.2	8.8

表 3 矿渣微细粉的特性参数

Table 3 Characteristics of SUP

密度/($g \cdot cm^{-3}$)	比表面积 ($K \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$)	K	B	M ₀	M _a	H	
SUP	2.90	575	1.96	2.02	1.04	0.483	1.29

质量系数 $K = (CaO + MgO + Al_2O_3) / (SiO_2 + MnO + TiO_2)$; 碱度 $B = (CaO + MgO + Al_2O_3) / SiO_2$; 碱性系数 $M_0 = (CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3)$; 活性系数 $M_a = Al_2O_3 / SiO_2$; 水硬性指数 $H = CaO / SiO_2$ 。

成小块状并置于样品瓶中,倒入大量的无水乙醇进行终止水化后,在 40℃、 1.0×10^{-2} MPa 真空度下抽真空 24 h,然后利用球磨机磨细(通过 80 μm 的筛)后放在滤纸上,把样品连同滤纸放在真空干燥器中,在 40℃、 1.0×10^{-2} MPa 下抽真空 12 h。

利用日本 Rigaku 公司制造的 D/max2550 VB3 +/PC 型 X 射线粉末多晶衍射仪进行测试。测试条件为工作电压 40 kV,工作电流 250 mA,DS=0.5°,RS=0.15 mm,铜靶 K α 射线,2 θ 扫描范围为 5°~70°,步长为 0.02°,每步停留时间 4 s。

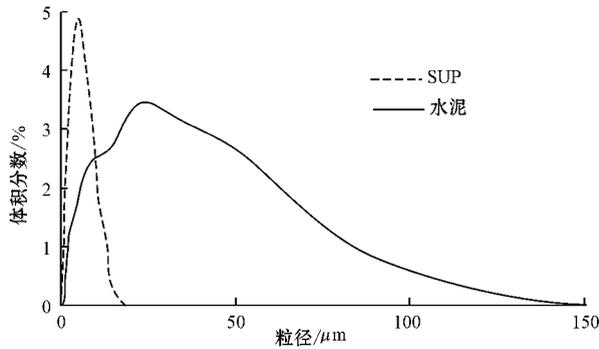


图 1 水泥和矿渣微细粉的粒径分布

Fig. 1 Particles distribution of cement and SUP

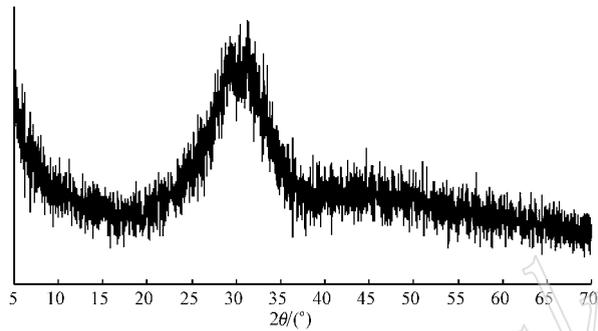


图 2 矿渣微细粉的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectrum of SUP

(2) 综合热分析测试(TG-DSC)

样品制备方法和过程同 XRD 用样品。利用德国 NETZSCH 公司制造的 STA 449C 型 TG-DSC 热重-差示扫描量热综合分析仪测量样品的热分析曲线。用 N_2 作为保护气氛,加热速度为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,扫描的温度范围为 $30\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

定量计算时,用分解峰与基线所围成的面积表示分解反应过程的焓变,即所吸收的能量。以分析纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在峰值温度为 $450\sim 463\text{ }^\circ\text{C}$ 的分解峰所吸收的能量作为计算基准。根据各样品在此峰值的分解峰所吸收能量与基准之比值,计算得到水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量。

(3) 微观形貌分析(ESEM)

样品养护到相应龄期后,取其新鲜断面,利用 FEI 公司制造的 Quanta 200 FEG 型场发射环境扫描电子显微镜进行微观形貌测试。

3 结果与讨论

3.1 矿渣微细粉对水泥水化产物钙矾石的影响

通常利用水泥水化产物钙矾石(AFt)在 X 射线

衍射分析图谱中的(100)晶面特征衍射峰(2θ 为 9.1° 附近)对其在水泥浆体中的生成量进行半定量分析。图 3 为矿渣微细粉掺量不同的水泥在水泥浆体水化 1、3 和 28 d 时的 2θ 为 $5^\circ\sim 70^\circ$ 全谱 XRD 图谱和 $8^\circ\sim 10^\circ$ 的 XRD 图谱。利用 Jade5.0 软件得到 AFt (100)晶面特征衍射峰的晶面间距、半峰宽、最大强度、积分强度,并根据外标法计算得到水化产物 AFt 的半定量结果(图 4)。

由图 3 可以看出,水化 1 d 时,不同矿渣微细粉掺量的水泥浆体均显示出水化产物 AFt 的衍射峰,且掺量不同,水化产物 AFt 的衍射峰强度差别很小(图 3a)。水化 3 d 时,未掺矿渣微细粉的水泥净浆及掺加 10% 矿渣微细粉的水泥浆体中 AFt 衍射峰仍较高,而掺加 20% 矿渣微细粉的水泥浆体中 AFt 衍射峰已显著降低(图 3b)。水化 28 d 时,无论是否掺加了矿渣微细粉,水泥浆体中 AFt 衍射峰均显著降低,且随着掺量增大, AFt 衍射峰降低程度增大,矿渣微细粉掺量 20% 的水泥浆体中 AFt 衍射峰几乎消失(图 3c)。

由图 4 可看出,水化 1 d 时,无论是否掺加矿渣微细粉,水泥浆体内均已生成较多的 AFt 晶体,含量在 6.0% 以上,矿渣微细粉及其掺量变化对水泥浆体水化 1 d 的 AFt 生成量影响相对较小。水化 3 d 时,水泥浆体的 AFt 含量均明显降低,但矿渣微细粉掺量不同,相对降幅也不同。水化 28 d 的水泥浆体内 AFt 含量均进一步降低,且矿渣微细粉掺量越大,水泥浆体内 AFt 含量越低,矿渣微细粉掺量 20% 的水泥浆体内 AFt 含量仅为 1.41%。这表明,矿渣微细粉及其掺量变化对水化 3 d 以后的水泥浆体中 AFt 含量具有显著的影响,且随着其掺量增大, AFt 含量逐渐降低。这是因为矿渣微细粉中作为活性组分的 Al_2O_3 主要以硅铝酸二钙和不规则状的铝酸根形式存在,随着水泥浆体中硫酸根的消耗减少,它们会与水化产物 AFt 发生反应,生成单硫型水化硫铝酸钙(AFm),促进水化产物 AFt 的转化。

3.2 矿渣微细粉对水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的影响

利用热重分析和差示扫描量热分析仪(TG-DSC)对水化不同时间的水泥浆体进行了分析测试,得到的水泥浆体水化不同时间的 DSC 曲线如图 5 所示。图 6 为通过分析计算 DSC 曲线得到的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量变化情况。

由图 5 可以看出,水化 1~28 d 时,无论是否掺加矿渣微细粉,DSC 曲线上均出现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解

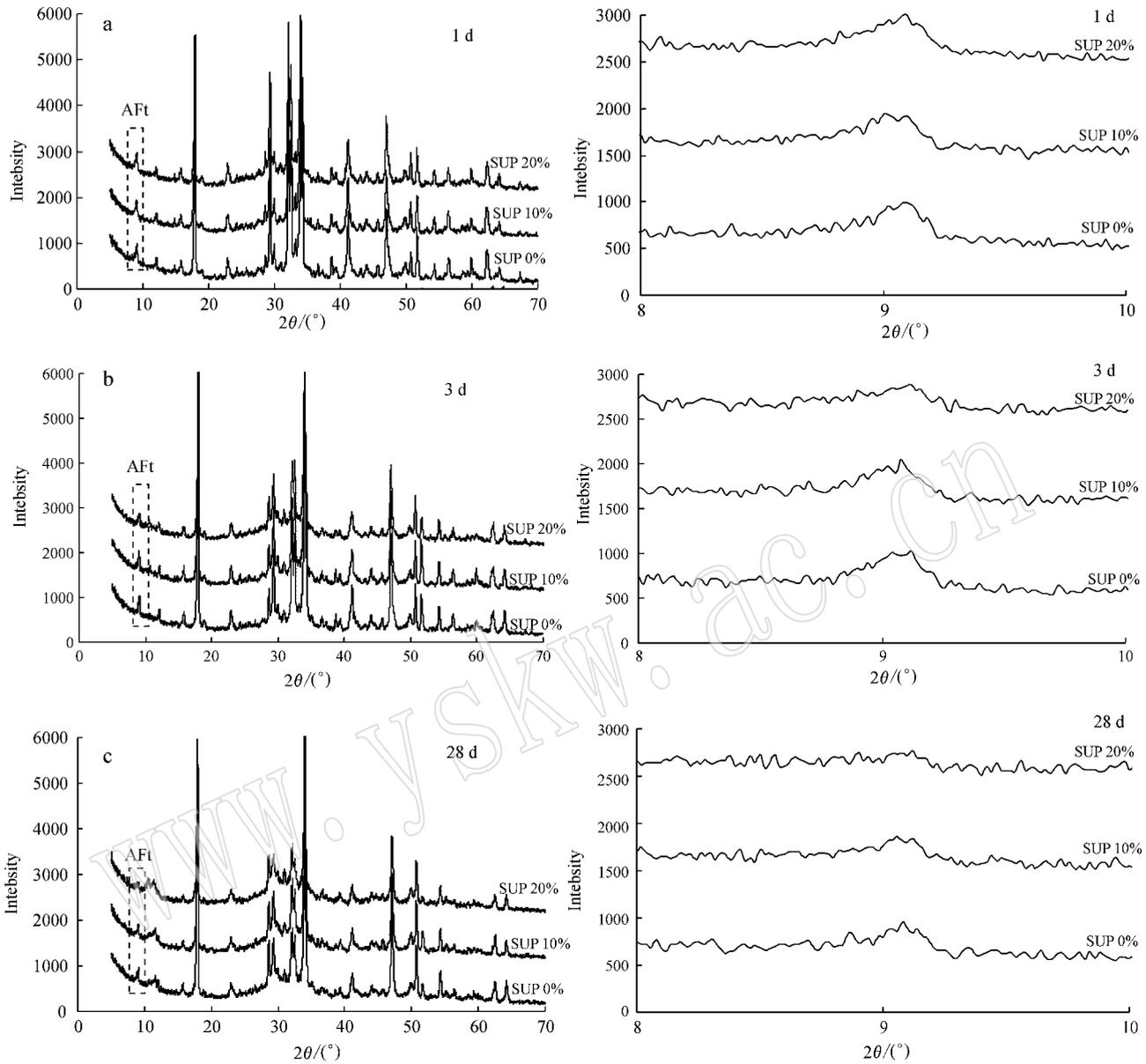


图 3 水化不同时间的水泥浆体中水化产物钙矾石的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD spectra of Aft in cement pastes for different time spans

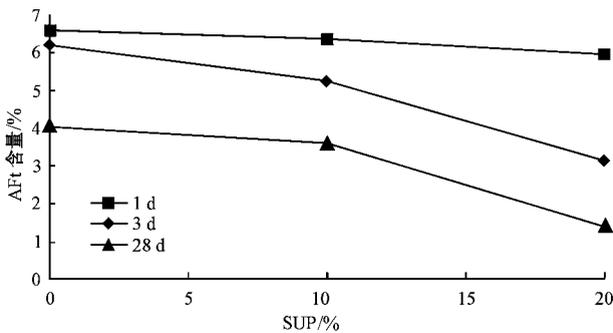


图 4 水泥水化产物钙矾石含量与矿渣微细粉掺量之间的关系

Fig. 4 Aft content variation of cement pastes with SUP

吸热峰。这表明,水泥浆体水化不同时间均生成了一定量的水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。水化 1 d 时,矿渣微细粉掺量 0%、10% 和 20% 的水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解吸热峰值温度分别为 450、450 和 446℃。水化 3 d 的水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸热峰值温度有所增大,分别为 458、455 和 454℃。水化 28 d 时,3 种水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸热峰值温度略微增大为 460、458 和 458℃。这表明,随着水化时间延长,水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的结晶程度逐渐提高,而且矿渣微细粉掺加到水泥浆体中,一定程度上降低了水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的热分解温度,原因在于矿渣微细粉及

其掺量变化影响到水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的结晶和晶体生长速率。

由图 5 和图 6 可以看出, 无论是否掺加矿渣微细粉, 水化 1 d 的水泥浆体内均已生成较多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 其含量在 7% 以上, 随着矿渣微细粉掺量增大, 水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量略微降低。矿渣微细粉能够产生胶凝活性, 主要是由于其能与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应生成 CSH 凝胶 (Olson and Jennings, 2001)。由此可见, 水化 1 d 时, 矿渣微细粉尚未大量参与到水泥水化反应中。相比于水化 1 d 时, 水化 3 d 的水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量显著增大, 但随着矿渣微细粉掺量从 0% 增大到 20%, 水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量逐渐降低, 从 11.9% 降低到 9.1% 表明此时水泥水化程度已显著增大, 矿渣微细粉也已参与到水泥水化反应中, 消耗了部分水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 且其掺量越大, 参与水泥水化反应的程度越高。

水化 28 d 时, 随着水泥水化的进行, 水泥水化程度进一步提高, 未掺矿渣微细粉的水泥浆体中水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的生成量也进一步增加, 但掺加矿渣微细粉的水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量反而低于其水化 3 d 时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量, 且矿渣微细粉掺量越大, 水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量越低。这表明, 水化 28 d 时, 矿渣微细粉参与到水泥水化反应的程度进一步提高, 水泥水化反应生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成速率已低于矿渣微细粉参与水泥水化反应所需要的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消耗速率, 且矿渣微细粉掺量越大, 越多的矿渣微细粉颗粒参与到水泥水化反应。

以上分析表明, 矿渣微细粉及其掺量变化, 会影响到水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在水泥浆体中的结晶速率和结晶程度, 降低其热分解峰值温度, 在水化早期即大量参与到水泥水化反应中, 且随着其掺量增大及水化时间延长, 矿渣微细粉参与水泥水化反应程度也逐渐提高。

3.3 矿渣微细粉对水泥水化产物 CSH 凝胶的影响

水泥水化产物 CSH 凝胶的化学组成和结构具有不确定性, 而且 CSH 凝胶属非晶体物质, 在 XRD 图谱中常在 2θ 为 $20^\circ \sim 40^\circ$ 之间呈现为隆起的馒头峰, 因此本文利用背底法 (贺笑春等, 2007) 进行了 CSH 凝胶含量的半定量计算, 得到的水化不同时间的水泥浆体中 CSH 凝胶含量变化趋势如图 7 所示。

由图 7 可以看出, 无论是否掺加矿渣微细粉, 水泥浆体中 CSH 凝胶含量均随着水化时间的延长而逐渐增大, 但水化 3 d 以内时, CSH 凝胶含量增长较

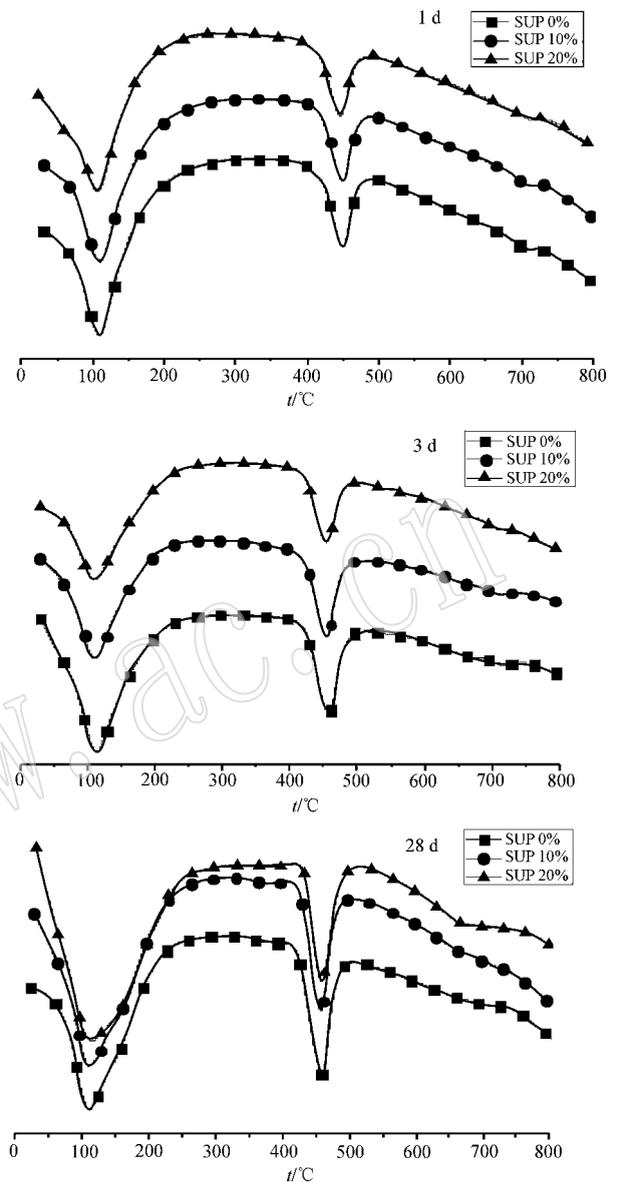


图 5 矿渣微细粉掺量不同的水泥浆体水化不同时间的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of cement pastes with SUP hydrated for different time spans

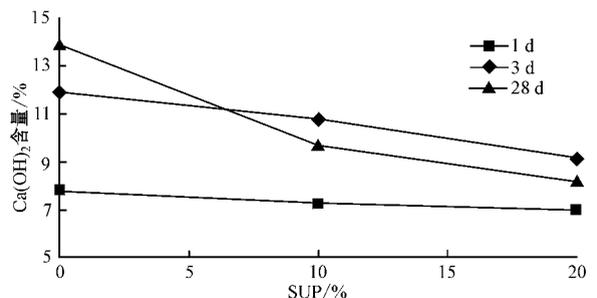


图 6 水化不同时间的水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量变化情况
Fig. 6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content variation of cement pastes hydrated for different time spans

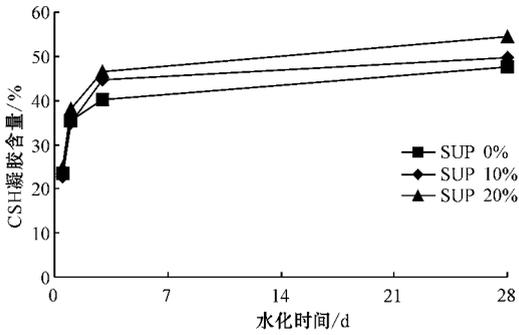


图 7 水化不同时间的水泥浆体中 CSH 凝胶含量变化情况
Fig. 7 CSH gel variation of cement pastes hydrated for different time spans

快 28 d 时增幅相对较小。水化 1 d 时,矿渣微细粉掺量 20% 的水泥浆体中 CSH 凝胶已略高于未掺矿渣微细粉的水泥净浆。这表明,矿渣微细粉掺量较大时,一部分高活性的矿渣微细粉颗粒在水化 1 d 时已参与到水泥水化反应中,生成一些 CSH 凝胶。水化 3 d 和 28 d 时,矿渣微细粉掺量 10% 和 20% 的水泥浆体中 CSH 凝胶含量均已明显高于未掺矿渣微细粉的水泥净浆,且 3 d 时的相对增幅更大。这表明,矿渣微细粉能导致水泥浆体中 CSH 凝胶含量明显增大;由于具有较高活性,矿渣微细粉在水化早期即与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应,生成 CSH 凝

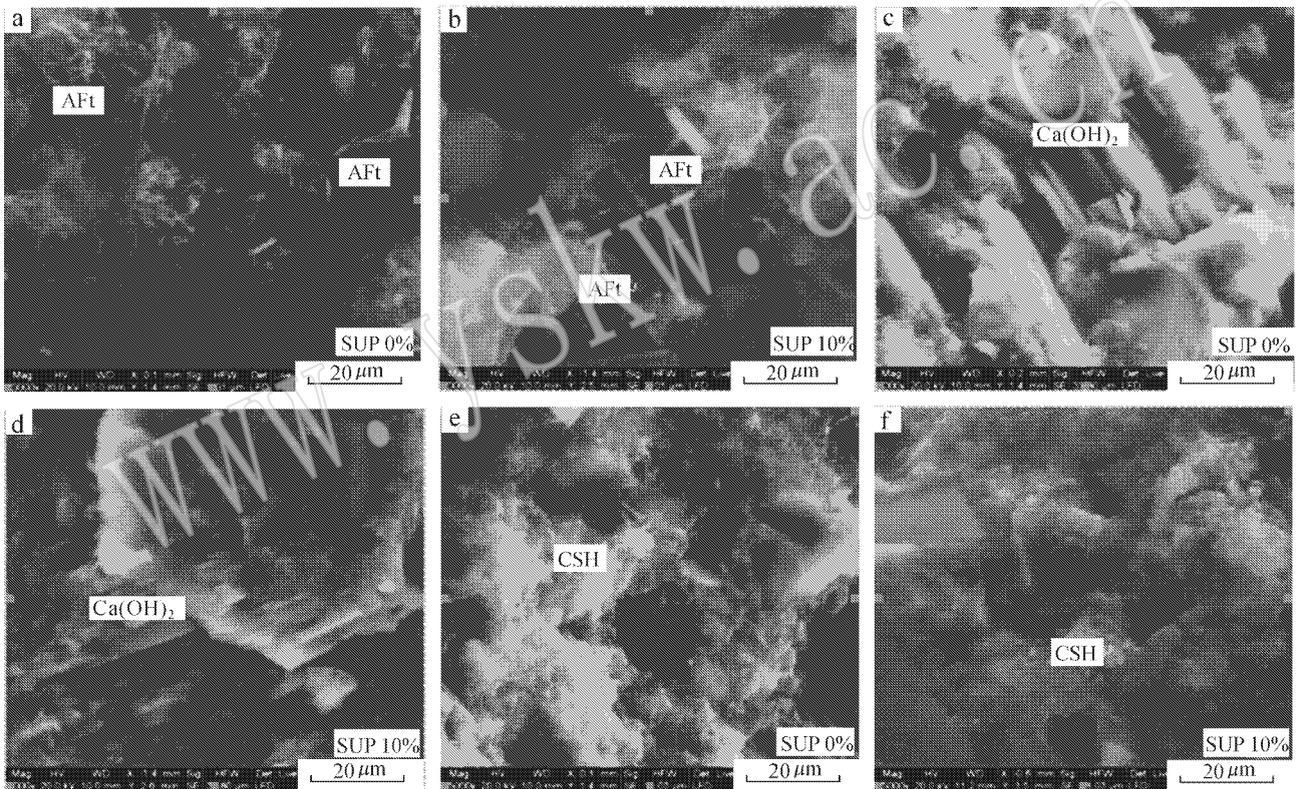


图 8 水泥浆体水化 28 d 时水化产物 AFt 的形貌
Fig. 8 Morphologies of cement pastes hydrated for 28 days

胶。这明显不同于普通细度的矿渣微粉影响 CSH 凝胶的作用规律(Sha *et al.*, 2001; Olson and Jennings, 2001; 郑克仁等, 2005; 刘仍光等, 2012)。

3.4 微观形貌分析

利用场发射环境扫描电子显微镜(ESEM)对水泥浆体水化 28 d 时内部形貌进行了观察。由图 8 可以看出,水化 28 d 时,未掺矿渣微细粉的水泥净浆中可观察到较多细长棒状的 AFt 晶体(图 8a),水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体发育良好,且成板状堆积在一起

(图 8c);而水化产物 CSH 凝胶为细茸状(图 8e),并相互搭接形成较为致密的结构,但仍可观察到一些空隙,并伴随有 AFt 晶体。矿渣微细粉掺量 10% 的水泥浆体内也仍有一些短小 AFt 晶体,长度在 $1 \mu\text{m}$ 以下,并可观察到一些叶片状的 AFm(图 8b);相比于未掺矿渣微细粉的水泥净浆,掺加矿渣微细粉的水泥浆体中水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体虽也成板状结构,但其晶体发育相对较差,尺寸也相对较小(图 8d);而且水化产物 CSH 凝胶为更细小的细小细茸

状凝胶,并已相互搭接形式更致密的结构(图 8f)。

以上分析表明,矿渣微细粉掺加到水泥浆体中,会对水泥水化产物的生长发育产生一定的影响。原因可能是因为矿渣微细粉颗粒明显小于水泥颗粒,在水泥浆体中起到密实作用,导致水泥水化产物生长空间环境有限,从而使得水泥水化产物生长更为细小。

4 结论

(1)与普通矿渣微粉不同,在水化早期,矿渣微细粉即参与到水泥水化进程,显著影响到水泥水化产物 AFt 、 $Ca(OH)_2$ 和 CSH 凝胶等的生成速度和生成量及微观形貌等。且随着其掺量增大及水化时间延长,矿渣微细粉参与水泥水化反应程度逐渐提高。

(2)矿渣微细粉能导致水化 3 d 后的水泥浆体中 AFt 含量较低,且随着其掺量增大, AFt 含量逐渐降低。

(3)矿渣微细粉及其掺量变化,也会影响水泥水化产物 $Ca(OH)_2$ 在水泥浆体中的结晶速率和结晶程度,降低其热分解峰值温度。

(4)矿渣微细粉在水化 1 d 时已参与到水泥水化反应中,生成一定量的 CSH 凝胶,水化 3 d 时大量参与到水泥水化反应,消耗较多的氢氧化钙,生成较多的 CSH 凝胶。

References

Feng N Q, Shi Y X and Ding J T. 2000. Properties of concrete with ground ultrafine phosphorus slag[J]. *Cement Concrete and Aggregates*, 22(2): 128~132.

He Xiaochun and Li Jiabao. 2007. On the common background method for X-ray stress measurement[J]. *Non-Destructive Testing*, 29

(4): 185~188(in Chinese).

Hooton R D and Emery J J. 1983. Glass content determination and strength development predictions for vitrified blast furnace slag[C]. *ACI SP 79*, Detroit, 943~962.

Liu Rengguang and Yan Peiyu. 2012. Hydration characteristics of slag in cement-slag complex binder[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 40(8): 1112~1118(in Chinese).

Long G C, Wang X Y and Xie Y J. 2002. Very-high-performance concrete with ultrafine powders[J]. *Cement and Concrete Research*, 32(4): 601~605.

Olson R A and Jennings H M. 2001. Estimation of CSH content in a blend cement paste using water adsorption[J]. *Cement and Concrete Research*, 31(3): 351~356.

Sha W and Pereira G B. 2001. Differential scanning calorimetry study of hydrated ground granulated blast-furnace slag[J]. *Cement and Concrete Research*, 31(2): 327~329.

Tang M and Li X. 2006. Study on fractal characteristics and performance of ultrafine slag grains[J]. *Key Engineering Materials*, 302: 242~247.

Zhang X and Han J H. 2000. The effect of ultra-fine admixture on the rheological property of cement paste[J]. *Cement and Concrete Research*, 30(5): 827~830.

Zheng Keren, Sun Wei, Jia Yantao, et al. 2005. Effects of slag dosage on hydration products and pore structure of cement paste at high water to binder ratio[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 33(4): 520~524(in Chinese).

附中文参考文献

贺笑春,李家宝. 2007. 利用公用背底法提高 X 射线应力分析效率[J]. *无损检测*, 29(4): 185~188.

刘仍光,阎培渝. 2012. 水泥-矿渣复合胶凝材料中矿渣的水化特性[J]. *硅酸盐学报*, 40(8): 1112~1118.

郑克仁,孙伟,贾艳涛,等. 2005. 矿渣掺量对高水胶比水泥净浆水化产物及孔结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 33(4): 520~524.