

文章编号:1006-7329(1999)04-0050-05

改性高铝水泥水化、硬化机理研究

11
50-54

彭家惠

(重庆建筑大学 材料科学与工程系 400045)

TQ172.726
TQ172.1

摘要 运用 X 射线衍射分析,原子吸收光谱等测试手段,结合宏观试验结果,对改性高铝水泥水化硬化机理与改性原理进行了分析研究。

关键词 改性高铝水泥;石膏;沸石;水化硬化;耐久性;机理

中图分类号 TQ172.726

文献标识码 A

高铝水泥因晶型转变引起孔结构恶化,晶体间结合力降低,导致其强度倒缩,极大地制约了它的更广泛应用。在改善高铝水泥耐久性方面,国内外进行过较多的研究,如通过掺入减水剂改善孔结构以增加晶型转变的动力学阻力^[1],控制养护的温湿度条件以延缓水化产物的晶型转变^[2];以石膏改性制成石膏矾土膨胀水泥^[3],以及采用聚合物^[4]与磷酸盐对高铝水泥改性^[5];但上述改性措施或者存在改性效果不明显,或者改性工艺较复杂,成本较高而难以推广,或存在水泥强度特别是早期强度损失较多的缺陷。

同时采用二水石膏与沸石改性的改性高铝水泥是一种膨胀型低碱度水泥,它的主要水化产物是钙矾石和铝胶,避免了高铝水泥的晶型转变,从根本上提高了耐久性。改性工艺简单,不增加生产成本。为揭示改性高铝水泥水化硬化规律及石膏对高铝水泥水化影响的规律与本质,研究了 CA 单矿在石膏作用下的水化过程及其液相离子相互影响与制约关系。在此基础上,采用 X 射线衍射分析,结合物理力学性能研究,对改性高铝水泥水化硬化进行了分析研究。对改性水泥微结构与强度发展、耐久性、膨胀性能进行了分析阐述。

1 试验条件

1.1 主要原材料

高铝水泥:四川宜宾耐火材料厂生产的 525 高铝水泥。其主要矿物是 CA、CA₂、C₂AS,化学成分见表 1。

二水石膏:重庆璧山石膏矿生产,其化学成分见表 1。

沸石:浙江产,其化学成分见表 1。

表 1 主要原材料化学成分(%)

原 料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO ₂	R ₂ O
高铝水泥	6.92	52.1	35.2	1.76	0.75	-	2.61	-
二水石膏	4.30	1.74	31.5	1.15	1.30	41.9	-	-
沸 石	67.5	11.2	3.11	0.58	0.34	0.05	-	3.58

1.2 试验方法

改性水泥的物理力学性能测定。参照高铝水泥与硅酸盐水泥有关标准进行。改性高铝水泥采用高铝水泥、石膏、活性材料按比例混磨制成。液相离子浓度和碱度分析采用 10:1 大水灰比实

收稿日期:1998-11-04

作者简介:彭家惠(1962-),男,重庆人,重庆建筑大学副教授,主要从事石膏建材和工业废渣资源化研究。

验。 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 采用原子吸收光谱测定， SO_4^{2-} 用 $BaSO_4$ 重量法测定，pH 值用 pH-11 型数字酸度计测定。

2 试验结果与分析

2.1 材料试验结果

在高铝水泥改性研究基础上，确定其配比为：高铝水泥：二水石膏：沸石 = 72：23：5 水泥中 SO_3 含量 9.6%。水泥细度 0.08 mm 筛余 2.0%，初终凝时间分别为 52 min 与 126 min，水泥碱度 pH 值 10.73。水泥强度发展、耐久性与体积膨胀分别见表 2、表 3 与图 1。

表 2 改性高铝水泥强度及其发展率

龄期/d	强度/MPa			
	R_{E}	$R_{E}/R_{28} \times 100$	R_{F}	$R_{F}/R_{28} \times 100$
1	28.2	51	4.62	60
3	41.5	73	5.90	77
7	48.0	87	5.95	78
28	55.2	100	7.68	100
90	57.3	104	7.76	101
360	59.8	108	7.71	100

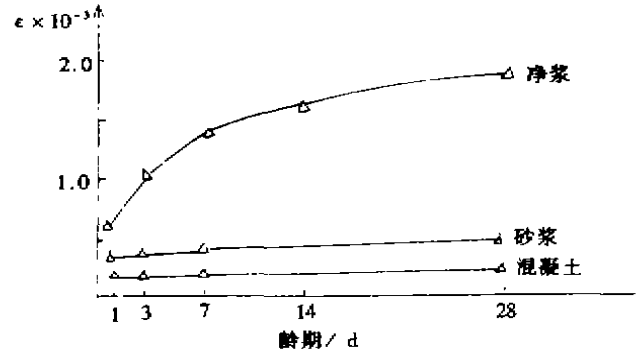


图 1 改性水泥标养不同龄期的线膨胀

表 3 水热条件下水泥胶砂与混凝土强度 (MPa)

种类	温度 (°C)	28 d 标养 R_0	3 d		7 d		28 d	
			R	$R/R_0 \times 100$	R	$R/R_0 \times 100$	R	$R/R_0 \times 100$
高铝水泥胶砂	43	60.2	32.5	54	35.3	59	23.8	40
改性水泥胶砂	43	55.2	49.3	89	56.2	102	51.5	93
改性水泥混凝土	43	52.1	46.7	90	48.8	94	48.3	92

性能测试结果表明，用二水石膏与沸石对 525 高铝水泥综合改性可配制 525 改性高铝水泥。它的强度发展速率虽小于高铝水泥，但比硅酸盐水泥快，属快硬早强型水泥，它的后期强度不倒缩，即使在水热条件下 28 d，其强度也仅略有降低，而同样条件下高铝水泥强度降低 60%。表明改性高铝水泥在克服高铝水泥强度倒缩、耐久性不良方面取得了显著效果。改性水泥 28 d 净浆线膨胀为 0.179%，具有微膨胀性。水泥净浆碱度为 pH 值 10.73，属低碱度水泥，适宜于制作 GRC 制品。

2.2 水化、硬化机理

2.2.1 $CA + C\bar{S}H_2$ 水化

改性高铝水泥由 CA 、 CA_2 、 $C\bar{S}H_2$ 、 C_2AS 、沸石等组成。 CA_2 水化与 CA 基本相同，只是前者水化速率要慢得多，而 C_2AS 水化极其缓慢。显然， CA 在 $C\bar{S}H_2$ 作用下的水化决定了改性高铝水泥的水化硬化过程。按改性高铝水泥中 CA 、 CA_2 与二水石膏的大致比例在 CA 中掺 50% $C\bar{S}H_2$ ，进行 10：1 大灰比试验，到龄期后过滤，分别测定滤液离子浓度，pH 值，对固相进行 XRD 物相分析，结果见图 2、图 3。不同龄期小灰比 (0.27) 净浆的 XRD 物相分析见图 4。

水化 10 min， SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 浓度即达饱和，表明二水石膏溶解速率很快。此时，液相离子浓度相对钙矾石为过饱和，固相分析此时已有钙矾石形成。之后，直到固相石膏消耗完毕，液相离子浓度变化不大，表明钙矾石形成消耗离子的速率与石膏、铝矿溶解速率相当，进入钙矾石形成稳定反应期，在此期间，液相碱度始终维持在 pH 值 10.5 以下， AlO_2^- 浓度维持在 20 ppm 低水平。水化 4 h 石膏消耗完后，液相离子浓度发生突变， SO_4^{2-} 浓度骤然降低， Ca^{2+} 浓度大幅度下降，而 CA 溶解增加，

表明在 AlO_2^- 浓度迅速增加, pH 值升高, 石膏耗完后 pH 值维持在 11.5 左右, AlO_2^- 浓度从 20 ppm 上升到 80 ppm。液相离子浓度分析表明, $C\bar{S}H_2$ 对 CA 溶解、水化有深刻影响, CA 的溶解受到 $C\bar{S}H_2$ 的有效抑制。

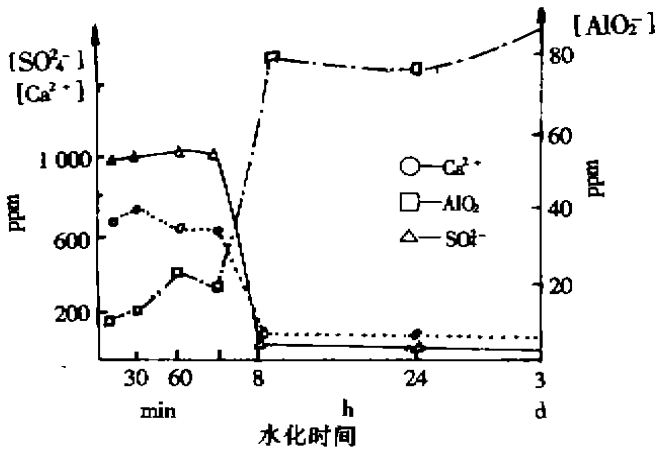


图 2 液相离子浓度变化规律

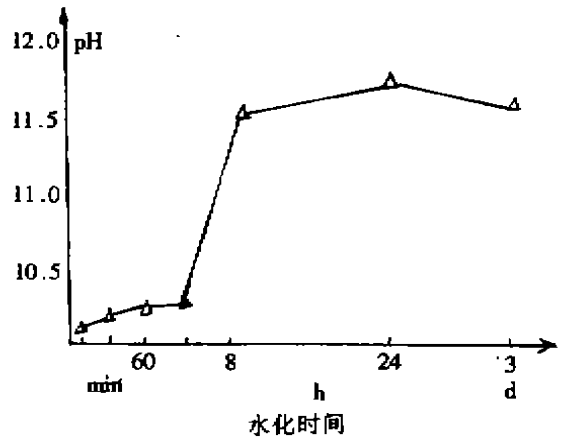


图 3 液相 pH 值变化规律

从图 4 可看出, 在 $C\bar{S}H_2$ 存在下, CA 的主要水化产物为钙矾石与铝胶。钙矾石、铝胶数量随水化时间延长而增加。当固相二水石膏消耗完后, 有部分钙矾石转变为单硫型水化硫铝酸钙, 但没有水化铝酸钙形成。表明二水石膏改变了 CA 水化途径, 生成水化铝酸钙的反应被抑制, 代之以形成钙矾石与铝胶。为了保证钙矾石的稳定, $C\bar{S}H_2$ 掺量应有一个最低限。经研究, 保证钙矾石稳定的 $C\bar{S}H_2$ 掺量最低限为维持其到水化 28 d 后耗完。

2.2.2 改性高铝水泥水化产物

图 5 是改性高铝水泥水化不同时间硬化体的 XRD 物相分析图谱。

由图谱可见, 改性水泥的主要产物是钙矾石、铝胶以及少量的水化硅酸钙。水化 28 d 时固相还有少量 $C\bar{S}H_2$ 、 CA_2 以及大量的 C_2AS 。各龄期试样中均未发现水化铝酸钙。

2.2.3 改性高铝水泥水化、凝结硬化历程

改性高铝水泥的水化、硬化过程可分为下列五个阶段:

- 1) 快速溶解反应期: 加水后 $C\bar{S}H_2$ 、CA、 CA_2 溶于水中, 产生 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 AlO_2^- 、 OH^- , 离子浓度迅速增加, 当达到饱和或过饱和时, 开始有钙矾石与铝胶形成。
- 2) 诱导、初凝期: 部分水化产物沉积在 CA 表面, 形成包覆膜, 阻止其进一步水化, 反应随之减慢, 进入诱导期。在快速溶解反应期与诱导期, 水泥产生初凝。
- 3) 加速水化终凝期: 当包覆层内外渗透压不断增加而使包覆层破裂时, 反应进入加速水化期, 水化产物增多, 水泥石膏骨架开始形成, 水化产物终凝。



E: 钙矾石 G: 二水石膏 A: 铝胶 CA: 铝酸-钙
L: 单硫型水化硫铝酸钙

图 4 CA + $C\bar{S}H_2$ 水化不同时间的 XRD 图谱

4) 成熟水化与硬化期: CA 、 CA_2 与 $C\bar{S}H_2$ 通过液相反应形成钙矾石与铝胶, 钙矾石形成消耗离子的速率与石膏、铝矿溶解速率相当, 液相离子浓度基本维持不变。在此期间, 水化产物不断增加, 硬化体结构不断密实, 强度不断增加, 是强度发展的主要阶段, 物相分析表明, 水化 1 d、3 d 时已有大量钙矾石等水化产物形成, 故水泥早期强度高, 强度发展快。3 d 以后水化产物增加明显减缓, 水化反应逐渐向扩散速率控制的过程过渡。沸石的多孔结构对液相中 OH^- 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 具有较强的吸附作用, 沸石中的活性硅、铝在这些离子的作用下, 水化形成水化硅酸钙与钙矾石。在二水石膏和沸石的共同作用下, 水泥碱度被有效降低, pH 值维持在 10.7 左右。

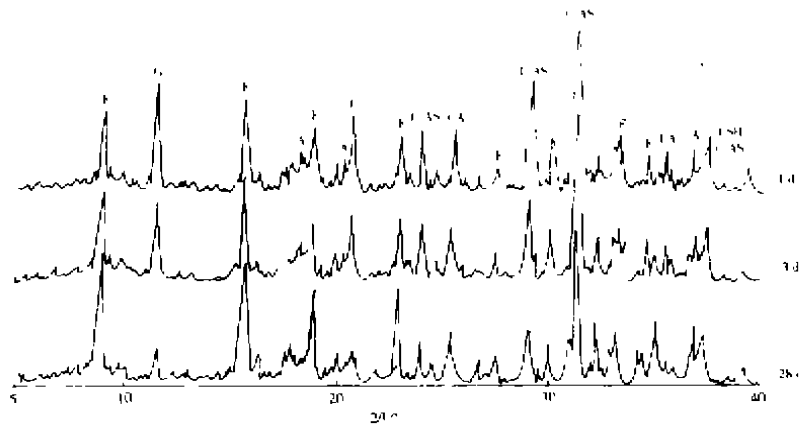


图5 不同龄期硬化体的 XRD 图谱

5) 缓慢水化稳定期: 水泥中 C_2AS 与剩余 CA_2 继续缓慢水化, 水化反应由扩散过程控制, 硬化体强度仅有微弱增长, 硬化体性能基本上稳定下来。

2.3 耐久性分析

改性高铝水泥后期强度不倒缩, 水热条件下强度也未明显降低, 表现出良好的耐久性。它的耐久性提高的原因可归结为:

1) 主要水化产物钙矾石、铝胶稳定。水化 28 d 的水泥石中仍有少量 $C\bar{S}H_2$ 未反应, 从而保证在后期即使 $C\bar{S}H_2$ 消耗完后, 也不会发生钙矾石向单硫型水化硫铝酸钙的转变。

2) 没有介稳态的 CAH_{10} 、 C_2AH_6 形成。由于 $C\bar{S}H_2$ 改变了高铝水泥的水化途径, 生成水化铝酸钙的反应被完全抑制, 各种养护、不同龄期的水泥石中均未发现有介稳态的水化铝酸钙形成, 该水泥也就不会发生高铝水泥那种导致强度倒缩的晶型转变。

3) 钙矾石与铝胶在同一反应中协调形成, 晶胶比合理。钙矾石在水泥中起骨架作用, 铝胶则填充在孔隙中, 对降低水泥石孔隙率, 提高强度起重要作用。这种微结构对水泥耐久性是有利的。

2.4 体积膨胀与稳定性分析

尽管钙矾石是改性高铝水泥的主要水化产物, 但水泥膨胀并不大, 28 d 净浆线膨胀为 0.17%, 大大低于石膏矾土水泥。这是因为该水泥碱度低, pH 值仅 10.73, 铝酸盐矿物可以从容地通过溶解、扩散和析晶的过程来完成水化, 钙矾石是离开铝酸盐矿物析出来的柱状晶体, 这种低碱度条件下形成的钙矾石膨胀作用较小, 它首先起凝结作用, 形成凝聚结构, 水泥石具备一定结构强度后, 钙矾石便对它的孔壁产生压力, 产生体积膨胀。该水泥的膨胀量与膨胀分布决定于水泥中 SO_3 含量与钙矾石形成速率。因钙矾石形成较快, 水泥膨胀主要发生在早期, 如 7 d 净浆的膨胀为 1 a 的 62%, 28 d 为 1 a 的 80%。砂浆与混凝土的膨胀在 28 d 时已趋于稳定, 净浆的膨胀则在 90 d 内趋于稳定。

在钙矾石形成的同时, 水化氧化铝凝胶同时形成, 它不断密实着硬化水泥浆体结构, 起着重要的胶凝作用。水化后期形成一定数量的钙矾石, 并不会导致硬化水化浆体结构的破坏, 相反, 使得它的结构更致密, 强度得到进一步提高, 钙矾石和铝胶同时生成, 是使改性水泥获得快硬、早强和结

构致密的内在原因。

3 结 论

1) 改性高铝水泥是一种耐久性较好的微膨胀低碱度水泥。它的主要水化产物是钙矾石、铝胶,石膏阻止了水化铝酸钙的形成,从而克服了高铝水泥晶型转变引起强度倒缩、耐久性不良的缺陷。

2) 改性高铝水泥水化、硬化历程可分为:快速溶解反应期;诱导初凝期;加速水化终凝期;成熟水化与硬化期;缓慢水化稳定期。

3) 因钙矾石是在低碱度下液相形成,其膨胀能力较小,使该水泥仅具有微膨胀性能。钙矾石形成较快,决定其膨胀主要发生在早期。

参考文献

- [1] 马保国. 减水剂对高铝水泥的作用及机理研究[J]. 中国建材科技, 1996. 2
- [2] 张汉文. 矾土水泥混凝土强度下降问题的研究[J]. 硅酸盐学报, 1980. 8(3)
- [3] 薛君壬. 膨胀和自应力水泥及其应用[M]. 中国建筑工业出版社, 1985: 218 ~ 230
- [4] 梁乃兴. 丁苯橡胶改善高铝水泥[J]. 混凝土与水泥制品, 1994, (5): 11 ~ 13
- [5] Weiping Ma, Mechanical behavior and microstructural development in phosphate modified high alumina cement. Cement and Concrete Research[J]. 1992, 22: 1192 ~ 1200

Investigation on Hydration-Hardening Mechanism of Modified Alumina Cement

PENG Jia-hui

(Department of Material Science and Engineering, Chongqing Jianzhu University, 400045, China)

Abstract The modified alumina cement is a low alkaline cement with good durability. By means of atomic absorb spectrum, as well as the results of macro-experiment, the mechanism of hydration, hardening and modification principle are studied.

Key Words modified alumina cement; hydration-hardening; durability; mechanism