

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2014.03.019

超硫酸盐水泥的水化产物及孔结构特性

高育欣, 余保英, 王 军

(中建商品混凝土有限公司, 武汉 430074)

摘要:采用抗压强度试验、X射线衍射分析、电镜扫描及压汞仪法等测试技术,测试和分析了超硫酸盐水泥在不同龄期的强度、水化产物及孔结构,并将其与普通硅酸盐水泥、矿渣水泥对比,探讨超硫酸盐水泥的水化机理。研究表明,超硫酸盐水泥早期强度较低,但后期强度发展快,28 d强度高于42.5普硅水泥;超硫酸盐水泥的主要水化产物为水化硅酸钙、钙矾石及少量石膏晶体,未见普硅水泥及矿渣水泥的主要水化产物氢氧化钙;90 d时,超硫酸盐水泥硬化浆体的阈值孔径、最可几孔径、中孔孔径及平均孔径均小于普硅水泥和矿渣水泥,具有更小的孔隙率和更高的密实度,有效地促进了超硫酸盐水泥后期强度的增长。

关键词:超硫酸盐水泥;水化机理;强度;水化产物;孔结构

中图分类号:TU525 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2014)03-0118-05

Characteristics of Hydration Products and Pore Structure of Super Sulphated Cement

Gao Yuxin, Yu Baoying, Wang Jun

(China Construction Ready Mixed Concrete Co., Ltd, Wuhan 430074, P. R. China)

Abstract: The mechanical properties, hydration products, and pore structure of SSC (super sulphated cement) were tested with universal test machine, XRD (X-ray diffraction), SEM (scanning electron microscope) and MIP (mercury intrusion porosimetry), which were compared with P·O 42.5 and slag cement. Results show that the main hydration products of SSC are ettringite, C-S-H gel and little gypsum crystals, while without calcium hydroxide; SSC hardened paste has smaller threshold pore diameter, the most probable pore diameter, middle pore diameter and average pore diameter, and has lower porosity and higher density, which can effectively promote the 90-day strength increase of SSC paste.

Key words: super sulphated cement; hydration mechanism; strength; hydration products; pore structure

超硫酸盐水泥(SSC, super sulphated cement)是一种由75%~85%的矿渣,10%~20%硫酸盐类(二水石膏或脱硫石膏等)及1%~5%的碱性成分(如熟料、氢氧化钙等),共同粉磨或分别粉磨再混合而制得的水硬性胶凝材料,亦称作矿渣硫酸盐水泥(sulphate-activated slag cement)^[1]。其生产不需要经过煅烧工序,熟料用量少,具有更低的能量消耗和更少的CO₂排放量;其有效利用工业废弃物,获得

性能优异的水泥胶凝材料,是实现水泥乃至建筑业绿色化、低碳化发展战略中重要的一环,1920年该类水泥在法国及比利时最初获得应用,目前正引起世界各国的广泛关注^[2]。

近几年对于超硫酸盐水泥的研究主要集中在工业废渣在超硫酸盐水泥的利用^[1]、超硫酸盐水泥的物理力学性能和超硫酸盐水泥的发展状况^[2]、以及超硫酸盐水泥的发展状况等方面^[3-4]。关于其水化机理的

收稿日期:2013-12-26

基金项目:国家十一五课题(2008BAE61B00)

作者简介:高育欣(1981-),男,主要从事预拌混凝土的生产、应用与管理研究,(E-mail)gao_h313@sina.com。

研究极少,目前仅发现 Matschei 等^[1]、Gruskovnjak 等^[3]通过 XRD、等温量热仪等测试技术对掺不同活性矿渣制备超硫酸盐水泥的水化机理进行了研究,关于超硫酸盐水泥各龄期水化产物、形貌特征及孔结构特性,以及超硫酸盐水泥与普硅水泥、矿渣水泥水化产物及孔结构差异的对比研究尚未发现。在制备绿色高性能超硫酸盐水泥的基础上,采用抗压强度试验、XRD、SEM 及 MIP 等测试技术,测试和分析超硫酸盐水泥在不同龄期的强度、水化产物及孔结构,并将其与普通硅酸盐水泥、矿渣水泥进行对

比,探讨超硫酸盐水泥的水化机理,以尝试为新型绿色胶凝材料的研究及推广应用提供参考。

1 实验材料

采用华新水泥股份有限公司生产的 P·O 42.5 水泥,比表面积为 340 m²/kg;自制的绿色环保型超硫酸盐水泥比表面积 450 m²/kg;超硫酸盐水泥及矿渣水泥中用矿渣粉由武汉钢铁股份有限公司提供,比表面积为 390 m²/kg,3 种水泥的化学成分如表 1 所示。

表 1 3 种水泥的化学成分

水泥	No.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
SSC	1	0.235	5.379	11.630	25.810	0.335	12.240	0.572	41.250	1.178
P·O 42.5	2	0.083	1.360	5.406	20.250	0.112	3.962	1.120	63.090	3.243
Slag cement	3	0.205	4.249	10.210	26.470	0.071	3.329	0.867	51.270	2.047

采用 0.4 的水胶比制备水泥净浆试样;浇筑成型后,置于常温养护箱中养护至龄期 3、7、28 和 90 d,进行抗压强度测试;并按规定的方法制备微观分析试样,比较超硫酸盐水泥浆体水化产物及孔隙率与普硅水泥、矿渣水泥浆体试样的差异。

2 实验结果及分析

2.1 净浆的力学性能

3 种水泥各龄期强度发展如表 2 所示。表 2 显示超硫酸盐水泥净浆的早期抗压强度(3 和 7 d)明显低于普硅水泥,与矿渣水泥强度较为接近;28 d 龄期时,超硫酸盐水泥强度发展较快,略高于普硅水泥浆体试样;28~90 d 龄期 3 种水泥浆体强度发展均较好,可满足一般工程对水泥强度等级要求。引起早期强度低的主要原因是超硫酸盐水泥体系在大量使用矿渣时需要一定的碱度,早期体系碱浓度较低,未能顺利地形成较多的早期钙矾石所致^[5-7]。

表 2 净浆抗压强度 MPa

编号	3 d	7 d	28 d	90 d
1	26.62	37.40	50.68	53.81
2	37.72	46.86	49.81	60.69
3	28.96	41.88	54.18	57.01

为详细对比 3 种水泥浆体强度增长率的变化,表 3 给出了 3 种水泥净浆试件强度的发展系数计算结果。该表显示:超硫酸盐水泥、矿渣水泥在 3 d 的发展系数仅有 0.53,而普硅水泥达到 0.76;超硫酸盐水泥在 7 d 的发展系数为 0.74,增加了将近 40%,与矿渣水泥较增长率为接近,而普硅水泥为

0.94,只增加了约 20%,超硫酸盐水泥浆体 3~7 d 强度发展与矿渣水泥十分接近,均明显高于普硅水泥;90 d 龄期时,超硫酸盐水泥的发展系数为 1.06,略高于矿渣水泥,普硅水泥为 1.22。强度发展系数的对比表明:超硫酸盐水泥早期强度发展较慢,但后期强度发展良好。为比较超硫酸盐水泥水化产物与普硅水泥、矿渣水泥水化产物的差异,本文通过 XRD 和 SEM 对不同胶凝体系的水化产物进行分析。

表 3 净浆抗压强度随龄期的发展系数

编号	3 d	7 d	28 d	90 d
1	0.53	0.74	1	1.06
2	0.76	0.94	1	1.22
3	0.53	0.77	1	1.05

2.2 水泥硬化浆体水化产物测试结果与分析

2.2.1 XRD 测试结果与分析 图 1 为 3 种水泥 3、7、28 及 90 d 水化产物的 XRD 分析图谱。由 XRD 图谱可以看出,超硫酸盐水泥硬化浆体中主要有钙矾石、石膏晶体及少量未参与反应的石膏等物质组成,并没有观察到普硅水泥中常见的氢氧化钙特征衍射峰存在^[8]。随着龄期增长,钙矾石生成量逐渐增多,峰强增大;3 d 时已出现二水石膏特征峰;随着水化反应的加速,石膏不断被消耗,说明结晶析出的二水石膏逐步溶解并参与水化,28 d 与 90 d 二水石膏的特征峰强逐渐减小,但 90 d 时仍有特征峰存在,说明仍有少量未参与反应的石膏存在。

与超硫酸盐水泥体系不同,普硅水泥水化产物中晶体主要为氢氧化钙,也有少量钙矾石及碳酸钙

存在。可以看出钙矾石随龄期增加而不断减少,水化 7 d 后已基本消失。这是因为普硅水泥体系中石膏含量很少,反应消耗时间短,而生成的钙矾石(Aft)将会继续与尚未水化的铝酸三钙能反应生成单硫型硫铝酸钙(AFm)所致^[9-10]。

与普硅水泥体系相仿,矿渣水泥水化产物中晶体也主要为氢氧化钙,少量钙矾石及碳酸钙等;随着龄期的增长,氢氧化钙特征峰强度逐渐变小,这可能是矿渣中的活性 SiO₂ 及 Al₂O₃ 组分与氢氧化钙发生了火山灰反应所致^[11-12]。

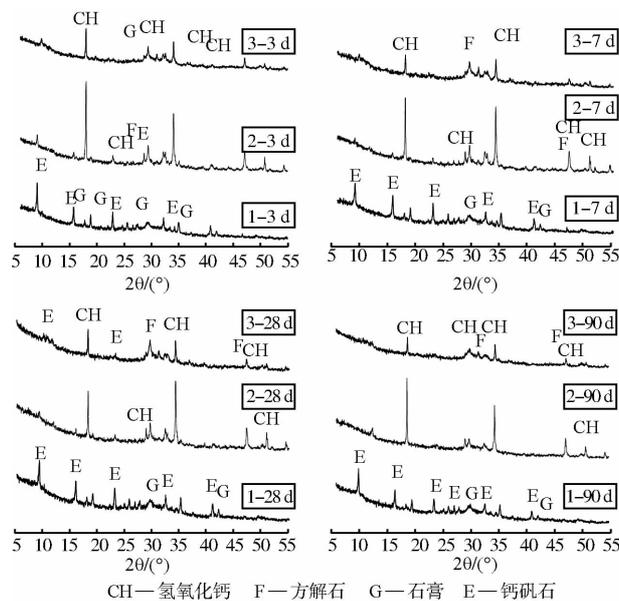


图 1 3 种水泥不同龄期的水化产物对比
(3、7、28、90 d)

2.2.2 电镜结果与分析 结合扫描电镜测试对 3 种水泥 90 d 水化产物的微观形貌进行分析,结果如图 2(a)~(c)所示。由图 2(a)可知,超硫酸盐水泥体系产物中存在大量的细针状或柱棒状钙矾石晶体,并与纤维状的水化硅酸钙凝胶彼此间交叉、连生在一起,于整个空间形成连续的网状结构,共同构成浆体的骨架。在一些裂缝或者孔隙中可以明显看到,不断水化生成的细针状的钙矾石晶体与 C-S-H 凝胶一起填补其中,逐渐弥补水泥浆体结构缺陷,改善其孔结构分布,提高其力学性能^[13]。钙矾石晶体颗粒形态有的呈细针状,有的呈柱棒状,这与水化体系液相碱度的变化有关。液相 pH 值较低时,为柱棒状晶体,晶粒相对较大,团簇生长;液相中 pH 值较高时,为细针状晶体,晶粒相对较小,单个杂乱生长。此外,该超硫酸盐水泥体系中基本没有单硫型硫铝酸钙 AFm 存在,表明体系中钙矾石稳定性较好,生成的水化产物数量增多,产物颗粒小,浆

体结构致密^[14]。

结合图 2(b)电镜形貌特征,可以看出普硅水泥浆体中生成了大量水化硅酸钙凝胶,将未水化颗粒粘结起来,构成体系骨架,结构较为致密。六边形层状薄片的 Ca(OH)₂ 晶体,垂直定向插于 C-S-H 凝胶中,并且小孔处由于生长空间充分,晶体个体相对较大^[15]。

结合图 2(c)形貌分析可知,90 d 龄期时,矿渣水泥体系存在大量的水化硅酸钙凝胶;同时可以观察到:片状矿渣颗粒已被刻蚀,被周围水化硅酸钙凝胶包围,以及与部分残缺氢氧化钙晶体紧密结合的形态特征。

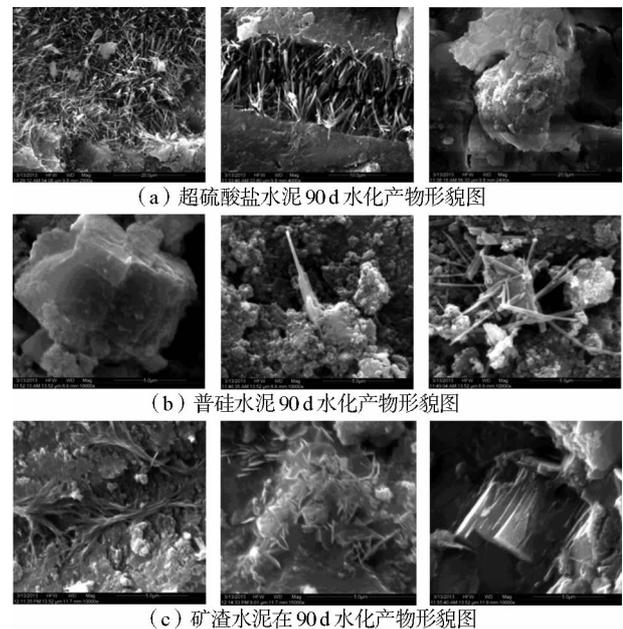


图 2 3 种水泥 90 d 水化产物形貌图

采用 XRD 和 SEM 对水泥净浆水化产物测定发现:不同于普硅水泥及矿渣水泥,超硫酸盐水泥主要水化产物没有普硅水泥中常见的氢氧化钙特征衍射峰存在,主要水化产物为钙矾石、水化硅酸钙及少量石膏晶体,水化产物密实,与强度发展趋势一致^[15]。

2.3 硬化浆体孔结构测试结果与分析

水泥硬化浆体的孔径分布是反映水泥浆体密实度的良好指标,同时,孔尺寸分布的差异也直接影响到水泥硬化浆体的强度、渗透性、干缩、徐变等性能,本文对 3 种水泥硬化浆体 90 d 龄期孔径分布进行测试,通过孔径微分布曲线、累计孔径分布曲线以及特征孔径的分布,探索孔结构分布对硬化浆体力学性能的影响。

2.3.1 孔径微分布曲线及累计孔径分布曲线 3 种水泥硬化浆体 90 d 孔径微分布曲线及累计孔径分布曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出:各试样孔径尺寸分布最均匀的是普硅水泥,主要分布于 1~100 nm 之

间;由强度测试可知,普硅水泥净浆 90 d 强度为 60.69 MPa,而超硫酸盐水泥和矿渣水泥强度分别为 53.81 和 57.01 MPa,可见,孔的均匀性分布一定程度上有利于浆体强度的提高;超硫酸盐水泥 50 nm 以下孔径明显高于普硅水泥及矿渣水泥,50 nm 以上孔的比例明显降低,小孔比例增大,总孔隙率也有所减小,有利于提高其基体的力学性能;相比超硫酸盐水泥及普硅水泥,矿渣水泥大于 100 nm 的大孔比例明显较高,这可能会对其力学性能带来一些不利影响。

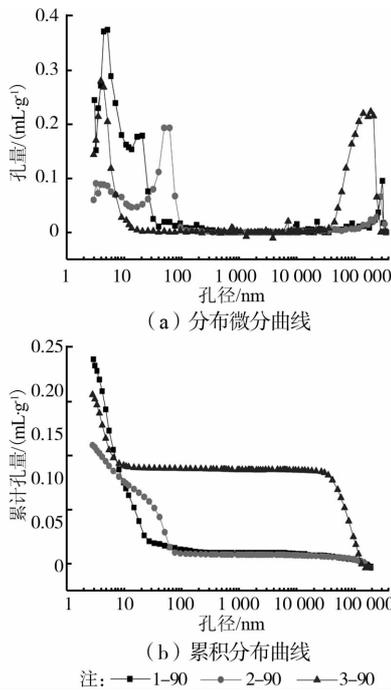


图 3 90 d 龄期水泥浆体孔分布曲线

2.3.2 孔尺寸结果分析 根据 Metha 和 Monteiro 的研究,可将孔尺寸分布分为 4 个范围:凝胶微孔 (<4.5 nm);间隙孔 (4.5~50 nm);中等毛细管孔 (50~100 nm);粗毛细管孔 (>100 nm)。大于 50 nm 的毛细孔在许多文献中都被看做宏观孔;小于 50 nm 的毛细孔常被看作微观孔^[9,16-17]。按照 Metha 和 Monteiro 的研究,将各组浆体孔结构分布情况绘于图 4。

从 3 种水泥 90 d 孔尺寸分布图可以看出:超硫酸盐水泥和矿渣水泥 90 d 凝胶孔明显多于普硅水泥,一般水化生成的凝胶数量越多时凝胶孔的数量也将越多,水化产物彼此交错搭接更充分,因而浆体的强度也越高。由此可推断,凝胶孔的数量也是该两种水泥后期强度增长率高于普硅水泥的原因之一;3 种水泥中尤以超硫酸盐水泥间隙孔最多,低于 50 nm 孔所占比例最大,有利于超硫酸盐水泥后期强度的发展;3 种

水泥中尤以普硅水泥孔尺寸分布较为均匀。

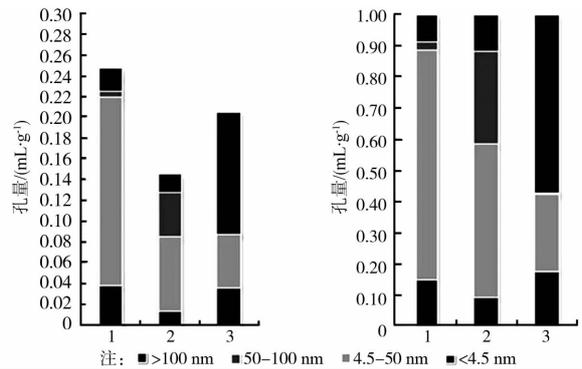


图 4 3 种水泥 90 d 孔尺寸分布图

2.3.3 特征孔径分析 阈值孔径、最可几孔径、平均孔隙直径、体积中孔直径和面积中孔直径是反映水泥硬化浆体孔径分布最重要的几个特征孔径,通过对水泥硬化浆体孔结构的测试,将特征孔径列表如表 4、5 所示。

阈值孔径表示开始大量增加孔体积处所对应的孔径,最可几孔径即出现几率最大的孔径。通过对孔径的测试,将 3 种水泥硬化浆体的阈值孔径、最可几孔径绘于表 4。从表 4 可以看出,90 d 超硫酸盐水泥的阈值孔径、最可几孔径分别为 40、5.2 nm。普硅水泥试样阈值孔径、最可几孔径分别为 80、6 nm,矿渣水泥的阈值孔径、最可几孔径均超过了 100 000 nm,并且孔直径为 10~100 000 nm 的孔几乎为零,这可能是测试压力过大使得孔破坏产生连通现象所致。

表 4 3 种水泥 90 d 龄期阈值孔径表 nm

编号	阈值孔径	最可几孔径
1	40	5.2
2	80	6.0
3	—	—

中孔径是根据表面积及压入汞总体积估算得到,面积中孔径为达到 50% 累积表面积时孔隙直径,体积中孔径为达到 50% 累积侵入汞体积时的孔隙直径。平均孔隙直径是根据总孔隙体积和总孔隙表面积比值得出,这里假定孔隙是圆柱体。各参数如表 5 所示。

表 5 3 种水泥浆体 90 d 龄期中孔直径及平均孔直径 nm

编号	R_v	R_s	R_a
1	8.40	5.30	8.00
2	38.50	5.50	13.90
3	74 578.3	4.40	11.40

由表5可知,各水泥浆体的体积中孔径和平均孔径均大于其面积中孔径,且大致趋势为体积中孔径>平均孔径>面积中孔径。由3种水泥体积中孔径、平均孔径、面积中孔径的对比可以看出:相同养护条件与相同龄期下,超硫酸盐水泥硬化浆体的体积中孔径、平均孔径、面积中孔径均小于普硅水泥及矿渣水泥,这说明超硫酸盐水泥硬化浆体整体孔隙率小、密实性好,有利于其力学性能改善^[18-19]。

综上可知:超硫酸盐水泥硬化浆体整体上孔隙率较小,凝胶微孔增多,孔分布趋于细化,无害孔分布明显高于其它试样,超硫酸盐水泥后期强度的快速发展一定程度上取决于其硬化浆体较小的孔隙率和良好的密实性。

3 结论

1)力学性能测试结果表明,超硫酸盐水泥早期强度低于普硅水泥,略低于矿渣水泥,但后期强度发展较快,可以用来制备强度发展良好的绿色水泥基复合材料。

2)硬化浆体水化产物测试结果显示,不同于普硅水泥及矿渣水泥,超硫酸盐水泥主要水化产物没有普硅水泥及矿渣水泥常见的氢氧化钙特征衍射峰存在,主要水化产物为钙矾石、水化硅酸钙及少量石膏晶体。

3)压汞测试结果表明,90 d龄期时,超硫酸盐水泥硬化浆体的阈值孔径、最可几孔径、中孔直径及平均孔直径均小于普硅水泥及矿渣水泥。超硫酸盐水泥浆体强度的发展一定程度上取决于其硬化浆体较小的孔隙率和良好的密实性。

参考文献:

- [1] Matschei T, Bellmann E, Stark J. Hydration behavior of sulphate-activated slag cements [J]. *Advances in Cement Research*, 2005, 17(4): 167-178.
- [2] 李磊. 冶金渣在超硫酸盐水泥中的应用及增强机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- [3] Gruskovnjak A, Lothenbach B, Winnefeld F, et al. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(7): 983-992.
- [4] 赵青林, 周明凯, Hans-Bertram Fischer, 等. 超硫酸盐水泥在德国的研究与应用[J]. *新世纪水泥导报*, 2008, 14(6): 5-10.
- [5] Della M R. Alkali-activated cements opportunities and challenges [J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(2): 249-254.
- [6] Fathollah S, Hashim A R. The effect of chemical activators on early strength of ordinary Portland cement-slag mortars [J]. *Construction and Building Materials*, 2010, 24(10): 1944-1951.
- [7] Pala S C, Mukherjee A, Pathak S R. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(9): 1481-1486.
- [8] Lee T C, Wang W J, PY Shih, et al. Enhancement in early strengths of slag-cement mortars by adjusting basicity of the slag prepared from fly-ash of MSWI [J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(8): 651-658.
- [9] Pala S C, Mukherjee A, Pathak S R. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(9): 1481-1486.
- [10] Sakulich A R, Anderson E, Schauer C L, et al. Influence of Si: Al ratio on the microstructural and mechanical properties of a fine-limestone aggregate alkali-activated slag concrete [J]. *Materials and Structures*, 2010, 43(7): 1025-1035.
- [11] Zeng Q, Li K F, Teddy F C, et al. Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash [J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(1): 194-204.
- [12] Islam M M, Islam M S. Strength behavior of mortar using slag with cement in sea water environment [J]. *Journal of Civil Engineering*, 2009, 37(2): 111-122.
- [13] Yazıcı H, Yardımcı M Y, Yiğiter H, et al. Mechanical properties of reactive powder concrete containing high volumes of ground granulated blast furnace slag [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32(8): 639-648.
- [14] Wang Q, Yan P, Mi G D. Effect of blended steel slag-GBFS mineral admixture on hydration and strength of cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 35: 8-14.
- [15] Karen L, Nonat A. Hydration of cementitious materials, present and future [J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 41(7): 651-665.
- [16] Zeng Q, Li K F, Teddy F C, et al. Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash [J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(1): 194-204.
- [17] Hwanga H J, Leea S H, Sakaib E. Rheological behavior of a slag cement paste prepared by adjusting the particle size distribution [J]. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2009, 10(4): 409-413.
- [18] Khatib J M, Wright L, Mangat P S, et al. Porosity and pore size distribution of well hydrated cement-fly ash-gypsum pastes [J]. *American-Eurasian Journal of Scientific Research*, 2012, 7(4): 142-145.
- [19] Duan P, Shui Z H, Chen W, et al. Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 44: 1-6.