

粉煤灰、硅灰及纳米硅与 C_3S 水化反应产物的显微结构研究

巴恒静, 冯奇, 杨英姿
(哈尔滨工业大学材料学院, 哈尔滨 150006)

摘要:介绍了粉煤灰、硅灰、纳米硅以及复合微粉对 C_3S 水化的作用, 对其产物的显微结构进行了分析。结果表明:不同粒径的微粉与 C_3S 二次水化反应时, 在 $Ca(OH)_2$ 的侵蚀作用下, 早期生成絮状 C-S-H 凝胶, 后期生成向外呈辐射状的纤维 C-S-H。这种二次水化产物可填充不同粒径颗粒之间的孔隙, 最终形成致密网络状的二级界面显微结构。

关键词: 二次水化; 微粉; 硅酸三钙; 二级界面; 显微结构

中图分类号: TU528.52 **文献标识码:** A **文章编号:** 0454-5648(2002)06-0780-05

HYDRATION REACTION BETWEEN C_3S AND FLY ASH, SILICA FUME, NANO-SiO₂ AND MICROSTRUCTURE OF HYDRATED PASTES

BA Hengjing, FENG Qi, YANG Yingzi
(School of Materials Sciences and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006)

Abstract: The hydration reactions of C_3S and three types of superfine powder materials and the microstructure of the hydrated pastes were studied. The results show that when the secondary hydration between micro-powders and C_3S happened, flocculent C-S-H formed in the early hydration and the C-S-H with outward radiatiform fibres at later ages. These secondary hydration products can fill in pores among different size particles and the secondary interface microstructure with compact network figure forms as a result.

Key words: secondary hydration; superfine powder; calcium silicate; secondary interface; microstructure

水泥熟料中含有 50% 甚至高达 60% 的 C_3S 矿物。水泥水化的实质是水泥不同矿物的水化, 因而硬化水泥浆体的性质在很大的程度上取决于 C_3S 的水化作用, 即其所生成的产物和所形成的结构。可以说, C_3S 对于水泥的水化起着决定性作用^[1]。 C_3S 水化生成水化硅酸钙凝胶和氢氧化钙。(粉煤灰、硅灰)作为矿物掺合料能够与 C_3S 水化析出的氢氧化钙相互作用而形成较稳定相的胶结物质, 即二次水化产物^[2, 3]。通常认为, 磨细的粉煤灰具有较高的活性, 硅灰的火山灰活性则更高^[4], 而纳米硅目前尚未应用于水泥基材料中, 因而其价值并未挖

掘出来。通过研究, 可望将纳米硅和微粉复合应用于水泥基材料中, 改善水泥基内部及界面区的显微结构, 显著提高其物理力学性能及耐久性。

1 试验原材料及试验方案

1.1 原材料

粉煤灰为深圳第二电厂电收尘灰, 其粒径分布见表 1, 扫描电镜照片见图 1a; 硅灰为挪威埃肯公司生产, 其物理性能见表 1, 透射电镜照片见图 1b; 纳米硅为舟山明日纳米材料有限公司生产的纳米

收稿日期: 2002-03-01。修改稿收到日期: 2002-06-05。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50078019); 哈尔滨工业大学交叉学科基金资助项目(HIT.MD2001.10)。

作者简介: 巴恒静(1938~), 男, 教授, 博士生导师。

Received date: 2002-03-01. Approved date: 2002-06-05.

Biography: BA Hengjing(1938-), male, professor.

E-mail: bahengjing@sina.com

SiO_2 粉, 物理性能见表 1, 透射电镜照片见图 1c。

表 1 微粉及纳米硅的物理性能

Table 1 Physical properties of superfine powders or nano- SiO_2

Mass fraction of granularity distribution /%			Specific surface/($m^2 \cdot g^{-1}$)		
Fly ash	Silica fume	Nano- SiO_2	Fly ash	Silica fume	Nano- SiO_2
<20 μm	<100 nm	15 nm	Fly ash	Silica fume	Nano- SiO_2
80	90	95	0.5	20	200

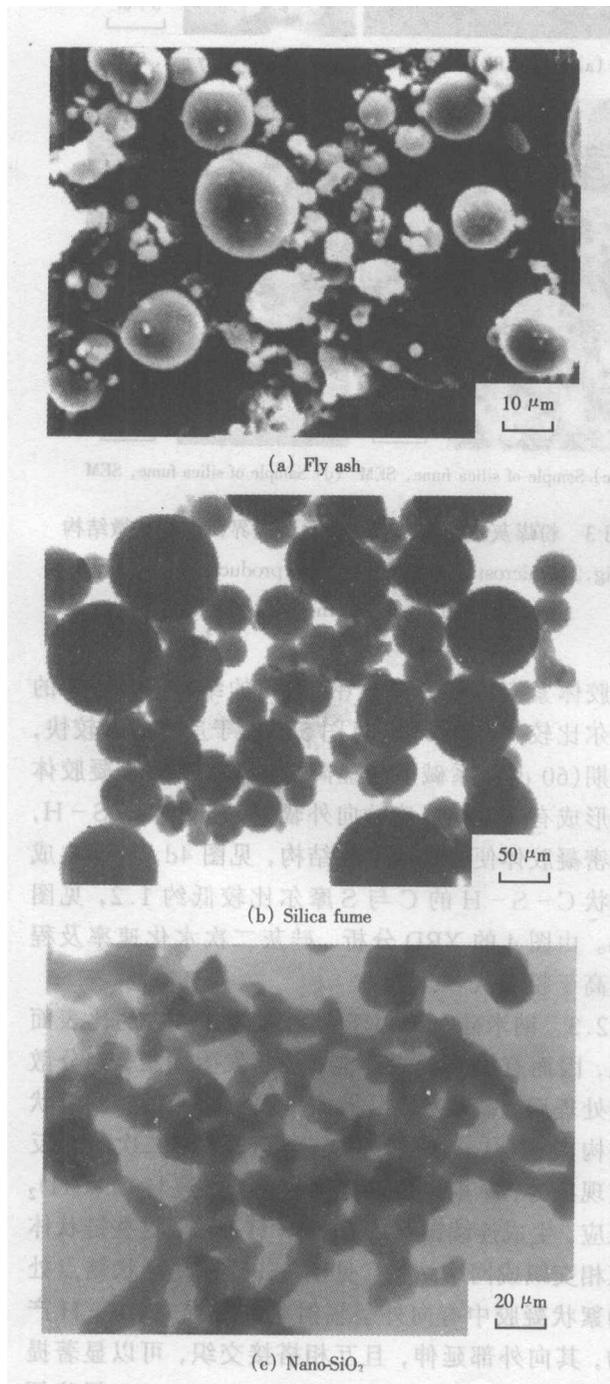


图 1 微细粉体形貌图

Fig. 1 Micro appearances of three superfine powders

1.2 试验方案及试验配合比

将粉煤灰、硅灰、纳米硅分别与 C_3S , 水, 分散剂在流动度一定的前提下按比例混合, 将混合物放入玛瑙振动磨中磨 5 min, 使其混合均匀, 反应充分。成型后放入温度为 $(20 \pm 3)^\circ C$, 相对湿度大于 90% 的空间中密闭养护, 防止其碳化。成型尺寸 a, b, c, g 组为 $20 mm \times 20 mm \times 20 mm$ C_3S 净浆件, A, B, C, D 组为 $40 mm \times 40 mm \times 160 mm$ 水泥砂浆件。进行如下试验:

(1) 通过透射电镜电子衍射分析硅灰、纳米硅的结晶程度;

(2) a, b, c, g 组标养 3 d, 60 d 后烘干、镀膜, 通过扫描电镜观察显微结构, 通过电子探针成分分析、能谱成分分析, X 衍射分析进行水化产物物相分析;

(3) A, B, C, D 组标养 3 d, 7 d, 28 d, 56 d 后测试其力学性能;

(4) 纳米硅采用分散剂预处理, 防止拌合过程中发生凝聚现象。

试验配合比例见表 2 和表 3。

表 2 形貌及产物物相分析试验配合比

Table 2 Mix proportions in the experiment of appearance and phase analysis

Sample	w					
	Fly ash	Silica fume	Nano- SiO_2	C_3S	Water	Dispersant
a	0.4	—	—	1	0.39	—
b	—	0.4	—	1	0.47	—
c	—	—	0.4	1	0.69	0.66
g	0.75	0.125	0.125	1	0.55	0.21

表 3 力学性能试验配合比

Table 3 Mix proportions in the experiment of mechanical properties

Sample	Mass of mix/g					V(Water)/ml
	Cement	Fly ash	Silica fume	Nano- SiO_2	Sand	
A	540	—	—	—	1 350	238
B	378	162	—	—	1 350	238
C	351	162	27	—	1 350	238
D	349	162	27	1.62	1 350	238

Note: Cement is Swan cement, P. O32.5; the sand is standard sand; and the water is tap water.

2 试验结果及分析

2.1 硅灰及纳米硅的结晶度

由图 2a, 图 2b 透射电镜电子衍射照片可见, 硅灰和纳米硅均无对称衍射斑点及衍射环, 而呈漫散环, 说明硅灰和纳米硅的衍射能力很弱, 二者的结晶度很差, 接近无定形物质。

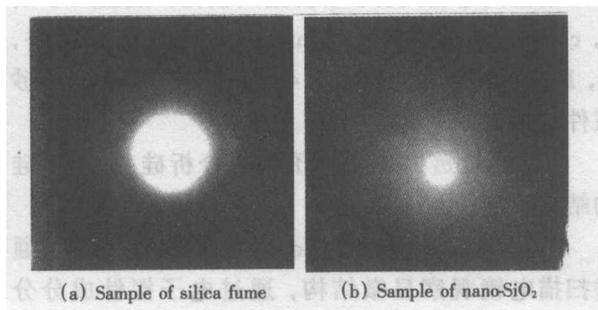


图 2 电子衍射照片

Fig. 2 Photographs of electron diffraction

2.2 微粉及纳米硅与 C₃S 二次水化反应显微结构分析

2.2.1 粉煤灰 试样 a 的扫描电镜分析表明, 粉煤灰的掺入不改变 C₃S 水化形成的 C-S-H 显微结构特征, C₃S 颗粒由内层向外部产物的 C 与 S 摩尔比逐渐降低^[5], 在外部有针状 C-S-H 和 Ca(OH)₂ 晶体出现。由图 1a 可见, 粉煤灰大部分是玻璃微珠活性颗粒, 受到碱溶液侵蚀, 有的颗粒表面被大面积溶蚀, 有的完全被溶解; 有的颗粒被密实的 C-S-H 生成物包裹, 有的颗粒从 C-S-H 絮状凝胶中生成向外呈辐射状的纤维 C-S-H; 另外有部分水化铝酸钙产物填充在其间。上述水化产物均为“二次”水化产物。随养护龄期的延长(至 60 d), C₃S 颗粒外部凝胶体的 C 与 S 的摩尔比逐渐降低, 见图 3a 的 EPMA 的 Ca, Si 线扫描图。从图 3b 可见, 少量的非活性粉煤灰颗粒(石英、长石、莫来石等)表面被 C-S-H 薄层包裹, 这是由 C₃S(试样 b)水化产物沉淀而形成的; 有的非活性颗粒附近有六边形或板状的 Ca(OH)₂ 晶体析出。由 XRD 分析, 粉煤灰的二次水化速率较小, 水化程度较低, 见图 4, 60 d 的 Ca(OH)₂ 峰依然明显, 说明粉煤灰的活性相对较低。

2.2.2 硅灰 由图 1b 原材料的 SEM 照片可见, 硅灰颗粒最大粒径为 100 nm 左右, 最小为 20 nm, 小粒径硅灰颗粒由于表面能高而相互聚集, 但颗粒界面清晰。硅灰与 C₃S 二次水化反应早期, 见图 3c, 硅灰在碱侵蚀作用下, 形成以硅灰颗粒为核心的 C-S-H 凝胶体, 与 C₃S 水化生成的 C-S-H

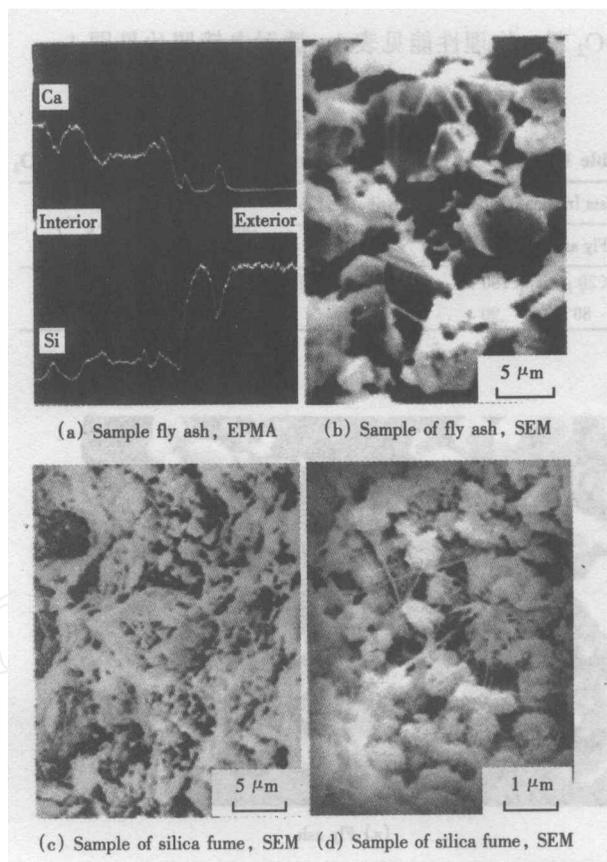


图 3 粉煤灰及硅灰与 C₃S 水化反应界面产物显微结构
Fig. 3 microstructure of hydration products of superfine C₃S and fly ash or silica fume

凝胶体紧密接触形成致密、均匀的结构, C 与 S 的摩尔比较高约为 1.4, 见图 5a; 由于反应速度较快, 后期(60 d)体系碱度明显降低^[6, 7], 在絮状凝胶体中形成有一定结晶度的向外辐射的纤维 C-S-H, 致密凝胶体便交织成网状结构, 见图 4d, 外部生成针状 C-S-H 的 C 与 S 摩尔比较低约 1.2, 见图 5b。由图 4 的 XRD 分析, 硅灰二次水化速率及程度高于粉煤灰。

2.2.3 纳米硅 由于纳米硅具有巨大的比表面积, 因而有很高的表面能, 极易发生团聚, 经分散剂处理后, 颗粒基本分散而呈颗粒间相接触的链状结构, 见图 1c。纳米硅与 C₃S(试样 c)二次水化反应现象为, 早期以纳米硅为核心, 迅速与 Ca(OH)₂ 反应, 生成连续链状的 C-S-H 凝胶, 这些链状体互相交织成网络结构, 见图 6a; 后期在链状结点处的絮状凝胶中有向外呈辐射状的纤维 C-S-H 产物, 其向外部延伸, 且互相搭接交织, 可以显著提高材料内部的拉应力, 见图 6b。C-S-H 凝胶便紧密而牢固地链接为一个整体, 这些纤维 C-S-H

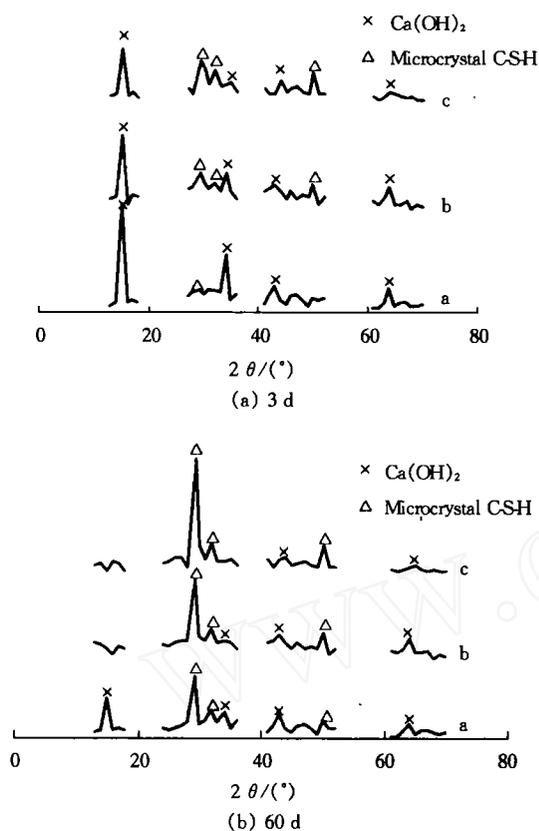


图 4 水化产物 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD patterns of hydrates product with different curing ages

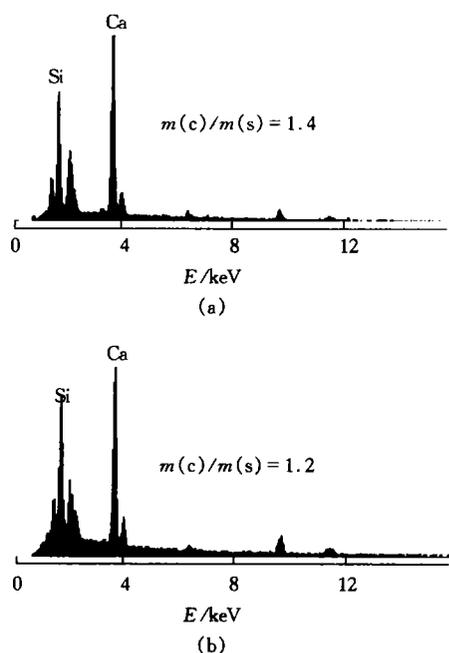


图 5 硅灰与 C₃S 水化产物能谱分析图

Fig. 5 EDXA illustrations of product of silica fume and C₃S

产物经能谱分析,其 C 与 S 的摩尔比比较低, XRD 分析, C-S-H 衍射峰随龄期增加而增高,说明 C-S-H 具有微晶性能。由图 4 XRD 分析, 纳米 SiO₂ 颗粒的二次水化速率及程度最高, 60 d 时, 体系几乎无 Ca(OH)₂ 存在。

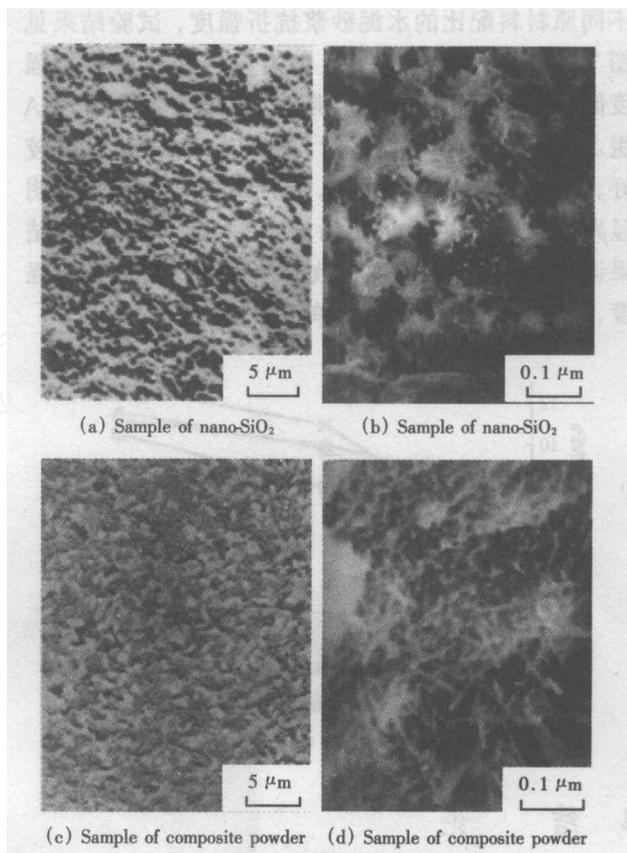


图 6 纳米硅及复合微粉与 C₃S 水化反应界面产物显微结构

Fig. 6 Microstructure of hydration products of superfine C₃S and nano-SiO₂ or composite powder

2.2.4 复合微粉 将上述微粉(粉煤灰、硅灰)及纳米硅 3 种不同粒径的微粉按比例复合掺入 C₃S 中(试样 g), 拌合前形成不同粒径颗粒的最紧密堆积体系, 经计算其最小空隙率为 0.124^[8]。拌水后, 活性微粉颗粒水化产物填充不同粒径颗粒之间的空隙, 因而显著改善了水泥基“二级界面”显微结构, 细化产物, 见图 6c 水化产物 SEM 图。这样使界面过渡区变小, 含水空间变小, 使得晶体生长空间变小甚至没有。水化后期, 各种粒径颗粒水化形成的向外辐射的纤维 C-S-H 相互叠加、交织, 形成了更加致密的网络, 网络内部放大形貌见图 6d。这样便形成了“二级界面”显微结构特征。可以认为, 改善“二级界面”显微结构是提高水泥基材料物理力学

性能和耐久性的重要途径。

2.3 力学性能试验结果及分析

依据纳米硅与 C_3S 水化反应的显微结构特点, 纳米硅的加入可以增加体系内部拉应力, 在宏观力学性能上则表现为抗折强度的提高。因而主要研究不同原材料配比的水泥砂浆抗折强度, 试验结果见图 7。从图中可见, B, C, D 组与 A 组比较早期强度低, 其中 D 组最高; 后期强度 D 组明显超过 A 组。从强度增长趋势上看, A 组早期强度发展较好, 后期强度增长渐缓; B, C, D 组强度增长趋势明显高于 A 组, 以 D 组尤为突出。力学性能试验结果证明, 纳米硅可以明显改善水泥基材料的抗折强度, 且复合微粉效果优于单一微粉。

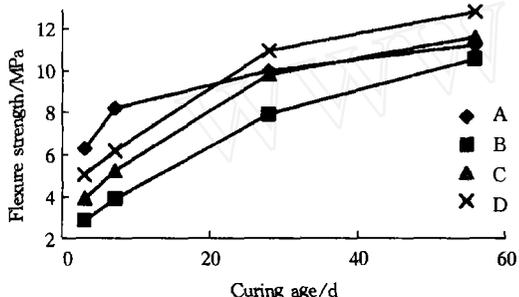


图 7 力学性能试验结果

Fig. 7 Experiment results of mechanical properties

3 结 论

(1) 活性矿物微粉掺合料不同粒径级配及最紧密堆积, 拌水后与 C_3S 的二次水化产物可均匀致密填充孔隙, 显著提高水泥基材料的性能。

(2) 不同粒径微粉在 $Ca(OH)_2$ 的侵蚀作用下, 表面能得到激发, 早期迅速水化生成絮状 C-S-H 凝胶体, 后期生成向外呈辐射状的纤维 C-S-H, 由于不同粒径水化产物互相叠加、交织而形成致密网络状显微结构。

(3) 改善水泥基材料“二级界面”显微结构是提高水泥基材料性能的有效途径。

参考文献:

- [1] SCHERER G W. Structure and properties of gels[J]. Cem and Concr Res, 1999, 29: 1 149—1 157.
- [2] 丁 星, 蒲心诚(DING Xing, et al). 水泥活性矿物掺料增强效应统计模型研究[J]. 硅酸盐学报(J Chin Ceram Soc), 1999, 27(4): 401—406.
- [3] VILI L. Hydration process of cement containing fly ash and silica fume: The first 24 hours[J]. Cem Concr Res, 1997, 27(4): 577—588.
- [4] TAN KEFENG, PU XINCHENG. Strengthening effects of finely ground fly ash granulated blast furnace slag, and their combination[J]. Cem Concr Res, 1998, 28(12): 1 819—1 825.
- [5] 唐 明, 巴恒静(TANG Ming, et al). 碱矿渣高钙粉煤灰混凝土的优化及长期性能的研究[J]. 硅酸盐学报(J Chin Ceram Soc), 2000, 增刊: 69—71.
- [6] MITCHELL D R. Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes[J]. Cem Concr Res, 1998, 28(11): 1 571—1 584.
- [7] 吴人洁(WU Renjie). 复合材料(Composite Materials)[M]. 天津: 天津大学出版社(Tianjin: Press of Tianjun University), 2000: 203—207.
- [8] 冯 奇(FENG Qi). 复合微粒增强水泥基材料性能及二级界面显微结构研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学(Harbin: Harbin Institute of Technology), 2002. 41—60.