

水泥-矿渣体系两类C-S-H凝胶体积分数的定量计算

孙国文^{1,2}

(1. 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050043;

2. 东南大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189)

摘要: 水泥-矿渣二元体系水化产物体积分数的定量计算是理论预测其微结构发展的重要基础。根据水泥-矿渣水化反应特征, 文中给出了详细的计算表达式; 采用热重-差示扫描量热(TG-DSC)综合分析手段来验证所提表达式的合理性, 并根据Jennings-Tennis模型(简称J-T模型), 给出了低密度和高密度C-S-H凝胶体积分数的定量计算公式, 对水泥-矿渣二元体系中两种凝胶的相对量进行定量计算。结果表明: 水泥-矿渣二元体系中矿渣完全水化的最佳掺量为54.4%, 两种凝胶的相对量随矿渣掺量的增加而增加。

关键词: 硅酸盐水泥; 矿渣; 体积分数; 低密度C-S-H凝胶; 高密度C-S-H凝胶

中图分类号: TU528 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-0373(2013)04-0091-07

0 引言

C-S-H凝胶相是硬化水泥浆体中最重要的组成部分, 其组成和形貌非常复杂。实验已证实: 在硬化水泥浆体的水化产物中C-S-H凝胶至少存在两种不同形式, 最早可追溯到1959年Taplin^[1]的实验观测, 当时称之为内层和外层水化产物; 而早期主要通过光学显微镜薄膜切片对C-S-H凝胶进行研究^[2], 后来随着分析测试手段日益提高, 开始采用高分辨率的TEM^[3-4], 平板抛光切片的x射线绘图^[5-7], 中子散射技术^[8]以及纳米压痕^[9]等先进技术, 进一步证实存在两种不同的C-S-H。图1是水灰比为0.5的水泥浆体抛光切面以及纳米压痕网格图^[10], 从图1中可以清晰地看到这两种凝胶, 即低密度C-S-H(low density hydrates)和高密度C-S-H凝胶(high density hydrates)的不同, 其中亮度较高区域为未水化水泥粒子(anhydrous)。此外, Jennings和Tennis^[11-12]对硬化水泥浆体比表面积的测试也表明, 高密度的C-S-H凝胶具有较小的凝胶孔, 氮气不能进入, 而低密度C-S-H凝胶具有较大的凝胶孔, 氮气可以进入; Constantinides等^[9]采用纳米压痕试验研究表明, 这两类凝胶及其相对体积分数对水泥基材料的宏观性能(如弹模、传输等)有较大影响。当然不同研究者对这两种凝胶的称谓不同, 表1进行了系统总结, 为便于描述, 文中将这两种C-S-H称为低密度C-S-H凝胶和高密度C-S-H凝胶。

表1 两类C-S-H凝胶的不同称谓

类别1	类别2	参考文献
Inner Product(内层产物)	Outer Product(外层产物)	1, 3, 5
Low density(低密度产物)	High density(高密度产物)	11, 12
Phenograins(显粒体)	Groundmass(基质体)	13
Middle product(早期产物)	Late product(后期产物)	14, 15

磨细矿渣的掺入对改善水泥基材料性能已进行了大量研究, 但其改善的本质以及对水泥基材料微结构的影响至今是研究的热点和难点, 要了解其微结构演变, 水泥-矿渣体系中水化产物体积分数的定量计算是重要的理论基础, 尤其是起凝结作用的两类C-S-H凝胶。因此, 本文基于水泥-矿渣二元体系的水化

收稿日期: 2012-11-06

作者简介: 孙国文 男 1977年出生 讲师

基金项目: 国家自然科学基金(51108282)

反应的特征,给出了水化产物体积分数的定量表达式,并基于 Jennigs-Tennis 模型对 C-S-H 凝胶的相对含量进行定量计算。

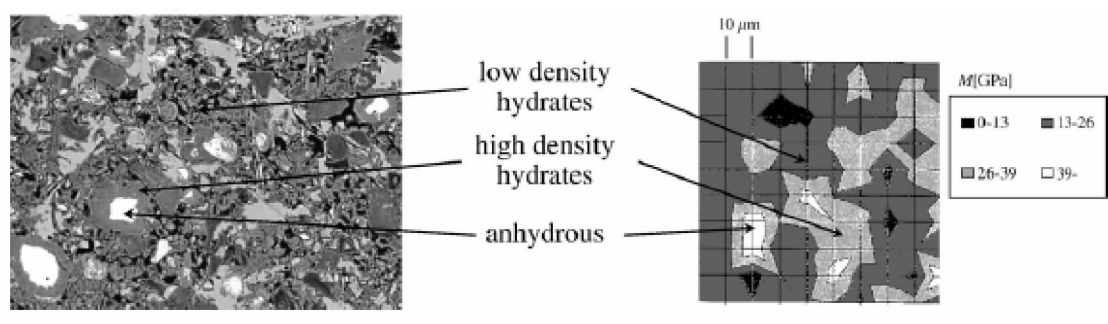


图1 水灰比为 0.5 浆体的抛光切面和纳米压痕计算网格图

1 水泥-矿渣二元体系水化过程

1.1 硅酸盐水泥的水化

硅酸盐水泥的水化是一复杂的物理化学过程,其主要固相产物是 C-S-H 凝胶(Calcium Silicate hydrate),氢氧化钙(Calcium Hydroxide 简称 CH),钙矾石(Ettringite 简称 AFt),单硫型水化硫铝酸钙(简称 AFm),铁酸盐相等(在扫描电镜下的产物形貌如图 2 所示^[4]),孔相包括凝胶孔和毛细孔。硅酸盐水泥的水化过程可以通过以下反应来近似表达,虽然部分水化产物不是化学计量的化合物,但是下列的方程式是合理的^[3]。其中,C₃A 的水化产物根据实际参加反应的石膏(C $\bar{S}$ H₂) 与 C₃A 的比,即 C $\bar{S}$ H₂/C₃A 摩尔比的不同,形成的最终产物也不同,如表 2 所示,所以,C₃A 的水化反应可以用式(3) ~ 式(5) 近似表达。

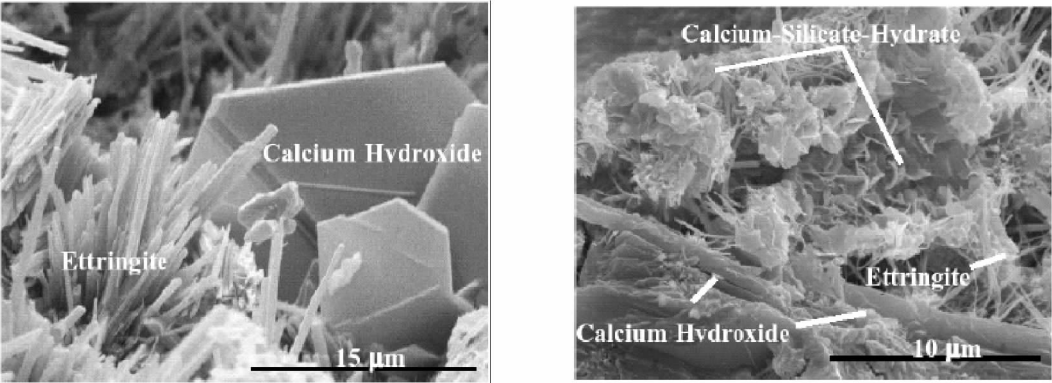
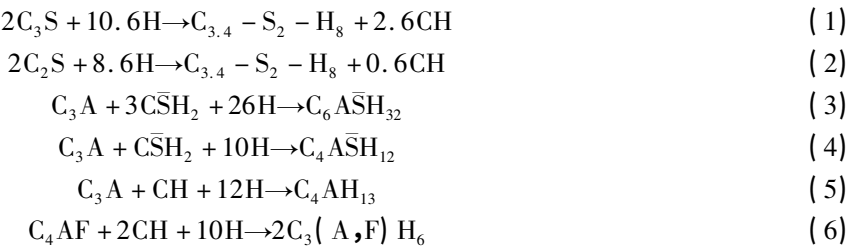


图2 硅酸盐水泥固相水化产物

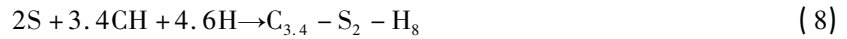
表 2 C₃A 主要生成产物

实际参加反应的 C $\bar{S}$ H ₂ /C ₃ A 的摩尔比	水化产物
3.0	钙矾石(AFt)
3.0 ~ 1.0	AFt + AFm(单硫型水化硫铝酸钙)
1.0	AFm
< 1.0	单硫型固溶体 [C ₃ A(C $\bar{S}$,CH) H ₁₂]



1.2 水泥-矿渣的水化

工业废渣-矿渣是冶炼生铁时从高炉中排放出的造渣熔体,其主要活性成分是氧化钙、氧化铝和氧化硅。由于高炉矿渣使熔融体急冷,玻璃体含量一般高达 80% 以上,使矿渣有较好的潜在胶凝性。水泥-矿渣二元体系的水化反应一般是,水泥熟料中的 C_3S 首先水化,形成的氢氧化钙对矿渣中的玻璃体起激发作用。根据水泥化学常用术语表达 C、S、A、F、CH 和 H 分别表示 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 $Ca(OH)_2$ 和 H_2O ,水泥-矿渣的水化反应可近似表达为



当掺入的石膏量不足时,水泥-矿渣二元体系中氧化铝的主要产物按照式(11)进行。

根据式(1)~式(11)可定量计算水泥-矿渣二元体系的水化产物,为便于计算,这里假定活性氧化铝的与石膏反应形成的铝酸盐相均转化为单硫型硫铝酸该($C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$),所以式(3)、式(5)和式(11)的反应不会发生。根据上述反应的近似化学计量式和表3给出的各物质的摩尔质量和摩尔体积,可定量计算水化产物的质量以及体积,其中质量表达式为

$$CH = [1.321(f_{C,C} - 0.7f_{S,C}) - (2.097f_{S,C} + 2.181f_{A,C} + 1.390f_{F,C})] \alpha_C C + 1.321r_C f_{C,P} P - (0.2097r_S f_{S,P} + 2.181r_A f_{A,P}) P \quad (12)$$

$$C-S-H = 3,787 (f_{S,C} C + r_S f_{S,P} P) \quad (13)$$

$$C_6AFH_{12} = 5.099f_{F,C} C \quad (14)$$

$$C_4\bar{A}\bar{S}H_{12} = (6.106f_{A,C} - 3.898f_{F,C}) C + 6.106r_A f_{A,P} P \quad (15)$$

式中, $f_{C,C}$ 、 $f_{S,C}$ 、 $f_{A,C}$ 、 $f_{F,C}$ 分别表示水泥熟料中 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的百分含量;同理 $f_{C,P}$ 、 $f_{S,P}$ 、 $f_{A,P}$ 分别表示矿渣中活性 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 的百分含量; α_C 和 r_i 表示分别表示水泥的水化程度以及矿渣中对应的活性氧化物的有效成分; C 和 P 分别表示水泥和矿渣的质量。

表3 在模型中所用的关键参数^[13-14]

组成	分子式	密度/($kg \cdot m^{-3}$)	摩尔质量/($kg \cdot mol^{-1}$)	摩尔体积/($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
Alite	C_3S	3 150	0.228	72.4
Belite	C_2S	3 280	0.172	52.4
Aluminate	C_3A	3 030	0.270	89.2
Ferrite	C_4AF	3 730	0.486	130.3
Water	H_2O	1 000	0.018	18.0
Gypsum	CSH_2	2 320	0.172	74.1
Calcium Hydroxide	CH	2 240	0.074	33.1
Hydrogarnet	$C_3(A, F)H_6$	2 670	0.407	152.7
AFm, saturated	$C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$	1 990	0.623	346
AFm, D-dried	$C_4\bar{A}\bar{S}F_8$	2 400	0.551	229
AFt, saturated	$C_6\bar{A}\bar{S}H_{32}$	1 750	1.225	717
AFt, D-dried	$C_6\bar{A}\bar{S}H_7$	2 380	0.805	338
Calcium aluminate hydrate	$C_4\bar{A}H_{13}$	2 050	0.560	274
C-S-H, saturated	$C_{3.4}S_2H_8$	2 100	0.455	217.0
LD C-S-H, D-dried	$C_{3.4}S_2H_3$	1 440	0.365	252
HD C-S-H, dried	$C_{3.4}S_2H_3$	1 750	0.365	211

当式(12)中的 $CH=0$ 时,从理论上可定量计算出水泥-矿渣二元体系中,完全反应的矿渣最佳掺量为

$$P_{\max} = \frac{[1.321(f_{C,C} - 0.7f_{S,C}) - (2.097f_{S,C} + 2.181f_{A,C} + 1.390f_{F,C})] C}{(2.097r_S f_{S,P} + 2.181r_A f_{A,P}) - 1.321r_C f_{C,C}} \quad (16)$$

2 低密度与高密度体积分数的定量计算

Jennings 和 Tennis^[11-12] 在 2000 年提出了 J-T 模型,图3 是 J-T 模型示意图,图3(a)和(b)图分别是高、

低水灰比对两类 C-S-H 凝胶的影响。该模型假定氮气只能进入低密度的 C-S-H 凝胶孔中,而不进入高密度的 C-S-H 凝胶孔^[2]。此外,Constantinides 和 Ulm^[8] 采用纳米压痕试验并通过统计分析,计算所得的低密和高密 C-S-H 凝胶的体积分数与 J-T 模型计算的结果相同,进一步证明 J-T 模型是可靠合理的。

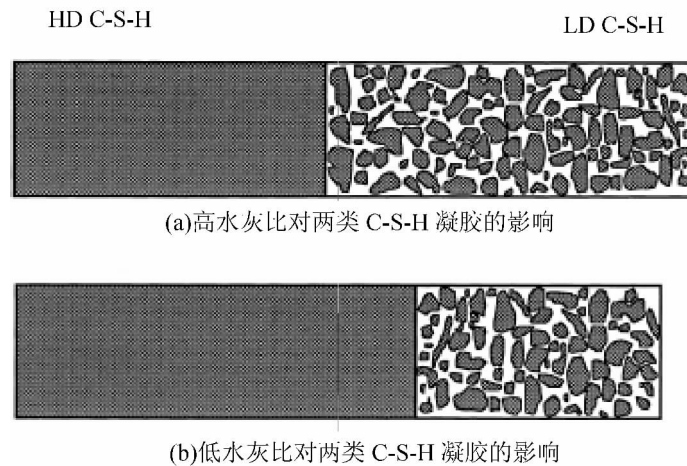


图 3 J-T 模型示意图

根据氮气吸附法, J-T 提出如下方程来区分两种 C-S-H 凝胶的相对量

$$M_r = \frac{M_{LD}}{M_t} = \frac{M_D S_{N_2}}{M_t S_t} \quad (17)$$

式中, M_r 是低密度 C-S-H 凝胶占总 C-S-H 凝胶的质量分数; S_{N_2} 通过氮气测量的比表面积; M_D 是 D 干燥水泥浆体的质量; S_t 是每克 C-S-H 凝胶体的表面积; M_{LD} 是低密度 C-S-H 凝胶质量; M_t 是 C-S-H 凝胶的总质量。J-T 通过大量的实验数据回归可得到两种 C-S-H 凝胶的质量比为以及其体积表示式为

$$M_r = 3.017 (W: C)^\alpha - 1.347\alpha + 0.538 \quad (18)$$

$$V_{HD} = \frac{M_t - (M_r M_t)}{\rho_{HD}} \quad (19)$$

$$V_{LD} = \frac{M_r M_t}{\rho_{LD}} \quad (20)$$

式中, w/c 是初始水灰比; α 是反应程度; V_{HD} 和 V_{LD} 分别是高密度和低密度 C-S-H 体积分数, 由方程 (17) 知, 两类 C-S-H 凝胶的体积分数与水灰比和水化程度密切相关。

3 模型的应用

为了验证提出的硅酸盐水泥以及水泥-矿渣体系中水化产物量计算模型, 尤其是 C-S-H 凝胶以及两种凝胶之间的比例, 成型了水灰比为 0.53 的净浆, 并采用 TG-DSC 综合热分析来验证模型的可靠性, 试验过程如下。

3.1 试验原材料

水泥浆体的材料采用 I 型硅酸盐水泥, 为纯水泥熟料掺加 5% 的石膏其化学组成见表 4, 矿渣的化学成分见表 5, 矿渣采用外掺量, 分别为水泥质量的 10%、20%、30%、40%、50% 和 60%。

表 4 硅酸盐水泥的化学组成

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	BaO	ZnO	MnO	LOI
21.38	4.67	3.31	62.40	3.08	0.54	0.21	0.27	2.25	0.10	0.04	0.06	0.18	0.95

表 5 矿渣的化学组成

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
39.45	31.20	14.45	1.20	4.60	3.80	1.00	0.10	1.20

3.2 水泥水化程度

3.2.1 水化程度的计算

水化程度的确定根据 Powers 模型,其表达式为

$$\alpha = \frac{100 \times W_n}{0.23} \quad (21)$$

式中, α 为水泥水化程度; W_n 为纯水泥浆体的非蒸发水量。

3.2.2 非蒸发水量的测定

取适量硬化浆体压碎,用无水乙醇中止水化,在玛瑙研磨并过 0.08 mm 的筛,在 105 °C 烘干后准确称量试样约 1 g(精确至 0.1 mg),质量记为 m_0 ,然后在数控式高温炉中以 10 °C/min 速率升温至 1 050 °C 恒温 30 min,取出放入干燥器中冷却称量;之后再在 1 050 °C 下加热 15 min 并冷却称量;如此反复,直到前后 2 次质量差小于 0.5 mg,结束实验,最后一次试样的质量记为 $m_{1\,050\,^{\circ}\text{C}}$,每组试样做 3 次平行试验,取其平均值。硬化浆体非蒸发水量通过式(22)计算得到

$$W_n = \frac{L - L_c}{1 - L_c} \quad (22)$$

式中, L 为烧失量, $L = (m_0 - m_{1\,050\,^{\circ}\text{C}}) / m_0$; L_c 为原料的烧失量。

3.3 TG-DSC 综合热分析

TG-DSC 综合热分析,取样 20~40 mg,在氮气环境中测试,升温速率控制在 10 °C/min,加热参照物采用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉。

4 结果与讨论

为使矿渣在水泥中充分反应,成型的净浆试样在标养室养护至 1.5 a,采用高温灼烧法进行水化程度的表征。根据式(21)、式(22)得到水灰比为 0.53 的纯硅酸盐水泥的几乎完全水化,矿渣的活性成分在 85% 以上,因此计算模型中 $r_{C,P} = r_{S,P} = r_{A,P}$ 均取值 0.85,根据表 4、表 5 以及上述参数代入式(12)~式(16)中,计算结果如表 6 所示。从表 6 中可以看出,水泥-矿渣二元体系中,随矿渣掺量的增加,水化产物 C-S-H 凝胶也相应的增加、CH 含量在减少。当矿渣掺量为 54.4 时,理论计算表明水泥水化形成的 CH 已被完全消耗,矿渣-水泥的二次火山灰反应相应终止,水化产物的量也不再增加。因此,在实际工程应用中,矿渣的实际掺量一般在 50% 左右是合理的,超过理论超量时,其余矿渣仅仅起填充作用。

为进一步验证预测模型的可靠性,采用热重-差示扫描量热(TG-DSC)综合分析手段对水泥-矿渣体系的 CH 含量进行定量分析,其测试结果如图 4 所示,由热分析理论图谱和水泥化学的相关原理知,CH 分解的吸热峰在 400~550 °C,据此可计算得到水泥-矿渣体系中,矿渣掺量为 0%、30%、40% 和 50%,CH 的生成量依次是 23.52、18.01、13.69、8.30 和 3.65 g,与表 6 中的理论计算基本吻合,说明文中所提出的计算表达式是合理的。

表 6 水泥-矿渣水化产物计算结果

							g
水泥质量	矿渣质量	CH	C-S-H	$\text{C}_6\text{AFH}_{12}$	$\text{C}_4\text{ASH}_{12}$	V_{HD}	V_{LD}
100.0	0.0	20.73	80.97	16.88	15.61	9.72	44.12
100.0	10.0	16.92	91.01	16.88	23.11	10.92	49.93
100.0	20.0	13.11	101.05	16.88	30.61	12.13	55.44
100.0	30.0	9.30	111.10	16.88	38.11	13.33	60.95
100.0	40.0	5.49	121.14	16.88	45.61	14.54	66.46
100.0	50.0	1.68	131.18	16.88	53.11	15.74	71.97
100.0	54.4	0.00	135.60	16.88	56.41	16.27	74.39
100.0	60.0	0.00	135.60	16.88	56.41	16.27	74.39

根据计算的 C-S-H 凝胶量代入式(18)~式(20),可得到高密度和低密度 C-S-H 凝胶的相对体积,从表 6 中可以看出,两种凝胶相对体积均随矿渣掺量的增加而增加。两种凝胶的形成机理由水泥化学知,高密度(V_{HD}) C-S-H 凝胶主要由扩散反应控制,而低密度(V_{LD}) 主要由化学、晶体成核和晶体生长反应控制,由其形成进一步可知,两者的差异主要是因受生成空间的影响,导致两种产物的结构以及性能产生很大变化。通常水灰比较高时,水泥粒子可以与水较充分接触,所以在原来充水的空间,水泥粒子就可以与

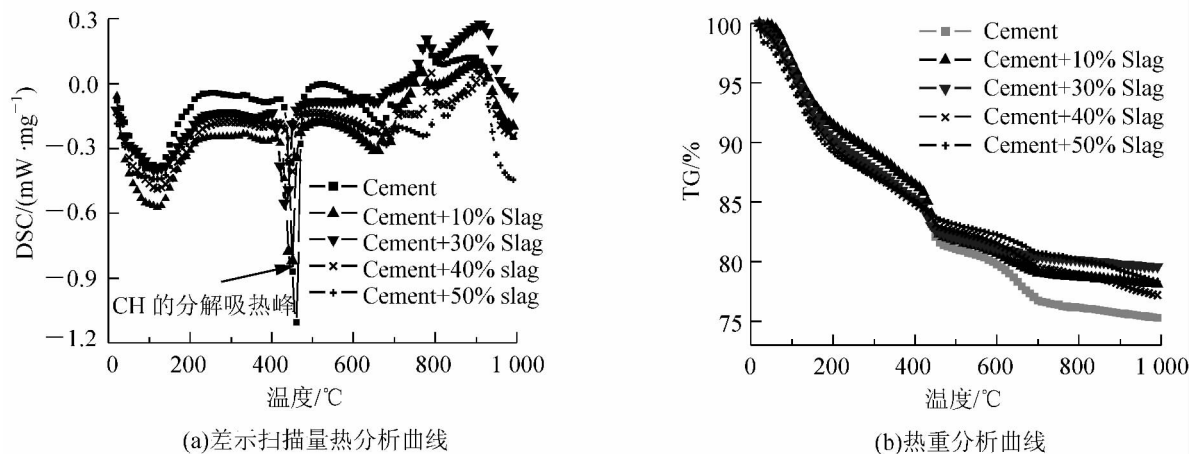


图 4 水泥-矿渣热重-差示扫描 (TG-DSC) 综合热分析曲线

水直接反应,形成较多的低密度的 C-S-H 凝胶,而水灰比低时,水泥粒子不能充分与水接触,反应空间受到很大限制,此时,水泥的水化主要由扩散反应控制,形成较致密的 C-S-H 凝胶。

5 结论

(1) 基于硅酸盐水泥以及硅酸盐水泥-矿渣二元体系水化反应机理,给出了硅酸盐水泥以及水泥-矿渣二元体系各水化产物的计算表达式,其中 C_3A 的水化产物取决于石膏量的相对比例,为便于模型计算,文中假定所有的 C_3A 的水化产物均为单硫型水化硫铝酸钙。

(2) 根据文中所给出的水泥-矿渣水化产物计算表达式知,只要水泥的组成和水化程度,矿渣的组成和活性确定后,水化产物量即可确定。

(3) 水泥完全水化,理论计算表明水泥-矿渣二元体系中,矿渣的最佳掺量为 54.4%,这样矿渣的火山性效应完全发挥;经 TG-DSC 证明所提的水泥-矿渣二元体系生成产物的表达式是合理的。

(4) 基于 J-T 模型计算表明,两种 C-S-H 凝胶均随矿渣掺量的增加而增加,当矿渣掺量超过 54.4% 时,总的 C-S-H 凝胶不再变化,两种凝胶的相对比例也不随矿渣掺量而变化。

参 考 文 献

- [1] aplin J. A method for following the hydration reaction in Portland cement paste. Aust J. Appl. Sci, 1959, 10: 329-345.
- [2] Dalglish B K Ibe. Thin foil studies of hydrated cements J. Cement and Concrete Research, 1981, 11(5/6): 729-739.
- [3] Groves G W. TEM studies of cement hydration J. Mater. Res. Soc. Symp. Proc, 1987, 85 : 3-42.
- [4] Viehland D, Li J, Yuan L, et al. Mesosstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels in Portland cement paste: short range ordering, nanocrystallinity, and local compositional order J. American Ceramic Society, 1996, 79 (7): 1731-1744.
- [5] Richardson I. The nature of C-S-H in hardened cements J. Cement and Concrete Research, 1999, 29 (8): 1131-1147.
- [6] Taylor H. Studies on the chemistry and microstructure of cement pastes J. Proc. Br. Ceram. Soc, 1984, 35: 65-82.
- [7] Taylor H, Newbury D. An electron microprobe study of a mature cement paste J. Cement and Concrete Research, 1984, 14 (4): 565-573.
- [8] Thomas J, Jennings H. The surface area of cement paste as measured by neutron scattering: Evidence for two C-S-H morphologies J. Cement and Concrete Research, 1998, 28 (6): 897-905.
- [9] Constantinides G, Ulm F J. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling J. Cement and Concrete Research, 2004, 34(1): 67-80.
- [10] Constantinides G. Invariant mechanical properties of calcium silicate hydrates (C-S-H) in cement-based materials: Instrumented nanoindentation and microporomechanical modeling J. Cambridge, US: Massachusetts Institute of Technology, 2005.
- [11] Jennings H M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste J. Cement and Concrete Research, 2000, 30 (1): 101-116.
- [12] Tennis P D, Jennings H M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes

- [] . Cement and Concrete Research, 2000, 30 (6): 855-863.
- [3] Diamond S, Bonen D. Microstructure of hardened cement paste-A new interpretation [] . American Ceramic Society, 1993, 76 (12): 2993-2999.
- [4] Scrivener K, Patell H, Pratt P, et al. Analysis of phases in cement paste using backscattered electron images, methanol adsorption and thermogravimetric analysis [C] //Mater. Res. Soc. Symp. Proc, MRS Proceedings. US: Cambridge University Press, 1986, 85(1): 67-76.
- [5] Taylor H. Cement Chemistry [M] . 2nd ed. London: Thomas Telford, 1997.
- [6] Stutzman, P E. Scanning electron microscopy in concrete petrography [C] //Proc. Materials Science of Concrete Special Volume: Calcium Hydroxide in Concrete, J. Skalny, J. Gebauer and I. Odler, eds . , The American Ceramic Society. November 1-3, 2000. Florida: Anna Maria Island, 2001: 59-72.

Quantitative Calculation on Volume Fraction of Two Types of C-S-H in Portland Cement

Sun Guowen^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: Quantitative calculation of volume fraction of hydration products of cement-slag binary system is the important theoretical foundation for predicting its microstructure development. According to the cement-slag hydration characteristics, detailed calculation expressions are given in this paper, and then thermogravimetry-differential thermogravimetry (TG-DTG) is applied to validate the expressions mentioned above. Furthermore, based on the Jennigs-Tennis model, volume fraction of the low-density and high-density C-S-H in cement-slag are calculated. The results show that the best dosage of slag is 54.4% in cement-slag binary systems and the relative amount of two types of C-S-H increases with the increase in slag.

Key words: portland cement; blast-furnace slag; volume fraction; low-density C-S-H; high-density C-S-H

(责任编辑 车轩玉)

(上接第 51 页)

Railway Wagon Bearing Fault Diagnosis Based on Resonance Demodulation

Hou Lixian, Yang Shaopu, Liu Yongqiang, Liao Yingying

(School of Mechanical Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: Taking railway freight axle box double row tapered roller bearing as the research object, early faults diagnosis method precision is studied based on the technology of resonant demodulation. First, bearing failure testing system is set up with piezoelectric acceleration sensor, signal conditioning, INV36DF type signal collection and processing device structures on the wheel to run and experimental bench to measure vibration signals of this type of bearing outer ring and roller which has slight fault. Then the fault characteristic frequency of bearing outer ring and roller is extracted accurately through band-pass filter, envelope demodulation, and spectrum analysis method. Research results show that this method can be used to eliminate noise interference, and can diagnose the slight injury of bearing outer ring and roller effectively. This method has good theoretical significance and practical application value for early fault diagnosis of railway freight bearing.

Key words: rolling bearing; resonance demodulation; early failure; fault diagnosis

(责任编辑 车轩玉)