



复合胶凝体系水化进程的 定量表征与评价

◎ 魏永起 著



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

复合胶凝体系水化进程的 定量表征与评价

魏永起 著



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书系统地介绍了复合胶凝体系组成与结构的定量表征方法,利用实验评价了常见定量表征方法的可靠性,经过筛选与优化建立了定量复合胶凝体系水化进程的多方法联用表征系统。同时采用该系统对复合胶凝体系的水化进程进行了动态跟踪,揭示了其组成与结构的演变趋势,并结合复合胶凝体系的力学性能,初步建立了该体系组成、结构与性能的演变关系。

本书可供高校或科研机构从事水泥基材料研究的教师、工程师和研究生参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

复合胶凝体系水化进程的定量表征与评价/魏永起著.

—上海:同济大学出版社,2016.12

ISBN 978-7-5608-6675-8

I. ①复… II. ①魏… III. ①建筑材料—复合材料—胶凝材料—研究 IV. ①TQ177

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 302785 号

复合胶凝体系水化进程的定量表征与评价

魏永起 著

责任编辑 李小敏 武 钢 责任校对 徐春莲 封面设计 潘向葵

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn
(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

印 刷 江苏凤凰数码印务有限公司

开 本 787 mm×960 mm 1/16

印 张 11.5

字 数 230 000

版 次 2016 年 12 月第 1 版 2016 年 12 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-6675-8

定 价 48.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

序 Preface

复合胶凝体系的微观结构是决定高性能混凝土宏观性能的本质因素,因此实现复合胶凝体系在微观结构上的定量解析将具有重要的理论价值。而对其微观结构解析的关键则是能够对组成该体系微观结构的物相及其随养护龄期的变化规律,即复合胶凝体系的水化进程,做出定量的表征与评价;但要实现对复合胶凝体系水化进程的准确定量将强烈依赖于表征手段的可靠性。

本书的主要目的就是要确定适合复合胶凝体系水化进程定量的表征方法并对该体系的水化进程进行定量地表征与评价。为此,本书首先通过文献综述筛选出相对简单并适用于复合胶凝体系原材料及其水化产物组分定量的表征方法,然后通过系统的试验研究对各种表征手段的可靠性和一致性进行分析,并根据实际样品和研究目标对试验方法进行改进,在此过程中系统地推导和阐述测试数据的归一化方法;其次,在确定出可靠的表征方法,包括固体核磁共振法(SS-NMR)、X射线衍射-里沃尔德相分析法(XRD-Rietveld)、选择性溶解法、热分析和非蒸发水量法等后,尝试联合利用这些表征方法及归一化方法对复合胶凝体系水化进程的演变规律进行定量的表征与评价;最后,结合复合胶凝体系的宏观力学性能,建立其与复合胶凝体系水化进程之间的演变关系。

本书对复合胶凝体系组分的主要定量方法是 XRD-Rietveld 法,所使用的分析软件为 GSAS 和 TOPAS,其中 TOPAS 为商业软件,其使用过程中的精修拟合策略是系统自行设定的,操作非常简单,定量结果较为稳定,但费用高昂;GSAS 是免费的定量软件,但使用起来较为复杂,需要专业的知识。因此,为了便于读者掌握复合胶凝体系组分的定量分析方法,本书在附件中以尽可能详细的“Step by step”的方式介绍 GSAS 用于水泥熟料定量相分析的方法,便于读者学习。

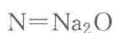
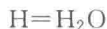
本书在撰写过程中得到了国家自然科学基金地区项目“复合水泥浆体组成和微结构的定量演变规律及其与力学性能间的关系模型”(项目批准号:51468002)、国家重点基础研究发展计划“水泥低能耗制备与高效利用的基础研究”(项目批准号:2009CB623105)、东华理工大学博士启动基金项目“复合水泥浆体组成与微观结构定量演变的基础研究”(项目批准号:DHBK2013201)及东华理工大学“地质资源与地质工程”高水平学科的资助,在此一并表示感谢。

作者

2016年11月

符 号 说 明

根据水泥及混凝土化学中氧化物的常见简化方法,列出如下简化符号:



根据氧化物的简化符号,水泥混凝土中未水化或水化物相的缩写符号有:



AFm 为单硫型水化硫铝酸钙族的总称,简称单硫型;如无特别说明,本书仅指含十二水的 AFm,即 $C_4A\bar{S}H_{12}$ 。

原材料的缩写:

PC/C: Portland cement, 波特兰水泥

SF: Silica fume, 硅灰

FA: Fly ash, 粉煤灰(注:本书所涉及粉煤灰均为低钙 I 级粉煤灰)。

CCS: Composite cementitious systems, 复合胶凝体系

SCM: Supplementary cementitious materials, 辅助性胶凝材料

表征方法的简化:

XRD-Rietveld: X-ray diffraction combined with the Rietveld method, X 射线衍射-里沃尔德(Rietveld)相分析法

ISM: Internal standard method, 内标法

ESM: External standard method, 外标法

NMR 或 SS-NMR: Solid state nuclear magnetic resonance, 固体核磁共振

^{27}Al MAS NMR: ^{27}Al Magic Angle Spinning NMR, 固体魔角旋转铝核磁共振

SD: Selective dissolution techniques, 选择性溶解法

MSD: Modified selective dissolution techniques, 改进后的选择性溶解法

NEW: Non-evaporable water content, 非蒸发水量法

其他符号:

f_X ——表示组分 X 在未水化胶凝体系(指原胶凝材料)中的含量(fraction of X in Binder)

F_X ——表示经 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥 24 h 后, 组分 X 在水化胶凝体系中的含量(Fraction of X in Oven-dried Hydrated Sample)

NF_X ——表示各组分归一化到新拌水化胶凝体系初始状态(水化 0 d)时, 组分 X 的百分含量(Normalized Fraction of X in fresh hydrated sample at initial state)

M_X ——表示组分或样品 X 的质量(Mass of X)

$M_X^{50\text{ }^{\circ}\text{C}}$ ——表示经 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥 24 h 后样品 X 或样品(此处及下文均称水化样品)中组分 X 的质量

$M_X^{105\text{ }^{\circ}\text{C}}$ ——表示 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥 24 h 后样品 X 或样品(此处及下文均称干燥样品)中组分 X 的质量

$M_X^{950\text{ }^{\circ}\text{C}}$ ——表示 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温灼烧 3 h 后样品 X 或样品(此处及下文均称灼烧样品)中组分 X 的质量

RM_X ——表示组分或样品 X 经选择性溶解后的残余质量(Residual Mass)

R_X ——表示组分或样品 X 自身经选择性溶解后的残余百分含量(Residual content of X)

$P_{W/B}$ ——表示水化胶凝体系中水组分(W)与胶凝材料组分(B)的质量比(Proportion of Water to Binder)

α_X ——表示组分或物相的水化程度或反应程度

W_n ——表示非蒸发水含量, 即干燥水化样品中非蒸发水的含量

其他简化示例:

C-SF-FA ——表示 C, SF 和 FA 三元胶凝体系

C+SF+FA ——仅表示 C, SF 和 FA 三种原料的均匀混合

目录 Contents

序

符号说明

第 1 章 引言	1
1.1 选题背景	1
1.2 问题的提出	2
1.3 研究现状	3
1.3.1 复合胶凝体系原材料组分的定量表征	3
1.3.2 复合胶凝体系水化程度的定量表征	7
1.3.3 复合胶凝体系水化产物的定量表征	10
1.3.4 复合胶凝体系中水的状态及其对该体系定量表征的影响	12
1.3.5 辅助性胶凝材料对复合胶凝体系水化进程的影响	13
1.3.6 复合胶凝体系水化程度与强度的演变关系	14
1.4 研究的目的与意义	14
1.5 研究的内容与方法	14
1.6 拟采取的技术路线	15
1.7 拟解决的关键问题	17
1.8 本书的创新点	17
第 2 章 复合胶凝体系原材料的定量表征	18
2.1 概述	18
2.2 材料与方法	19
2.2.1 样品制备与测试	19
2.2.2 X 射线衍射-里沃尔德定量相分析法	22
2.2.3 内标法	29

2.2.4	外标法(G 值法)	31
2.3	结果与讨论	32
2.3.1	XRD-Rietveld 法的准确性与可重复性	32
2.3.2	内标法(ISM)的准确性及内标物的确定	33
2.3.3	外标法(ESM)的准确性及其与内标法的一致性	36
2.3.4	水泥熟料及粉煤灰中无定形相与晶相含量的测定	38
2.4	小结	40
第 3 章	复合胶凝体系水化程度及其水化产物的定量表征	42
3.1	概述	42
3.2	材料与方法	43
3.2.1	原材料与配合比	43
3.2.2	样品制备与测试	45
3.2.3	数据处理	52
3.3	结果与讨论	66
3.3.1	ISM 和 NEW 用于水泥水化程度定量表征的一致性	66
3.3.2	MSD-EDTA 和 SD-PA 的溶解性对比	67
3.3.3	MSD-EDTA 用于三元体系 SCM 水化程度定量的可重复性	69
3.3.4	ISM 和 TG-DSC 用于 CH 定量表征的一致性	69
3.3.5	ISM 和 ²⁷ Al MAS NMR 用于 AFt 的定量表征的一致性	70
3.4	小结	71
第 4 章	硅灰和粉煤灰对复合胶凝体系水化进程的影响	72
4.1	硅灰对水泥-硅灰二元胶凝体系水化进程的影响	72
4.1.1	概述	72
4.1.2	材料与方法	73
4.1.3	结果与讨论	78
4.2	粉煤灰/硅灰对水泥-硅灰-粉煤灰三元胶凝体系水化的影响	89
4.2.1	概述	89
4.2.2	材料与方法	90
4.2.3	结果与讨论	90
4.3	小结	104

第 5 章 复合胶凝体系水化程度与抗压强度的演变关系	106
5.1 概述	106
5.2 水化程度与抗压强度的演变关系模型推导	106
5.2.1 复合胶凝体系水化程度与胶空比的关系	106
5.2.2 胶空比与抗压强度的关系	108
5.2.3 复合胶凝体系胶空比与孔隙率的关系	108
5.3 材料和方法	110
5.3.1 原材料与配合比	110
5.3.2 样品制备与测试	110
5.4 结果与讨论	111
5.4.1 复合胶凝体系水化程度对胶空比的影响	112
5.4.2 复合胶凝体系胶空比与孔隙率的关系	115
5.4.3 SCM 对 CCS 胶空比与抗压强度间演变规律的影响	116
5.5 小结	121
第 6 章 结论	122
6.1 结论	122
6.1.1 关于复合胶凝体系中原材料的定量表征	122
6.1.2 关于复合胶凝体系水化程度和水化产物的定量表征	122
6.1.3 辅助性胶凝材料对复合胶凝体系水化进程的影响	123
6.1.4 复合胶凝体系水化程度与抗压强度的演变关系	123
6.2 有待深入研究的问题	124
附录 A GSAS 用于复合胶凝体系定量相分析指导	125
A.1 GSAS 简介	125
A.2 GSAS 下载与安装	125
A.3 GSAS 应用于复合胶凝体系定量相分析的准备工作	127
A.4 GSAS 定量相分析的精修拟合策略和流程	133
A.5 GSAS 定量相分析结果的确定	159
A.6 小结	161
参考文献	162

第1章 引言

1.1 选题背景

混凝土以其良好的抗水性、优越的可塑性、优良的耐久性以及最具竞争力的经济性等优点成为目前全世界用量最大和使用范围最广(土木、水利、交通、石油、航运、国防、军工等)的材料^[1],而决定混凝土这些性质的关键组分之一就是波特兰水泥。在我国近十几年经济的高速发展中,国家对水泥的需求量飞速增加,根据国家统计局年鉴,仅2008年就达14.24亿吨,并呈逐年增长之势(图1-1),至2014年已经达到24.92亿吨,多年稳居世界第一。对于这种使用量巨大的材料,无论在其生产或利用上的任何变化都有可能对整个国家和社会产生不可估量的影响。

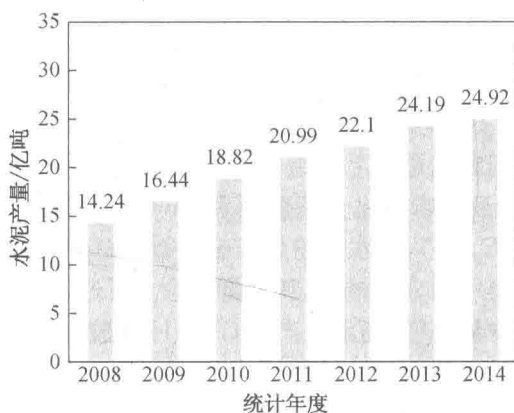


图1-1 我国水泥产量年度变化趋势图

为此,科技部在2009年1月正式启动了为期5年的国家重点基础研究发展计划(“973计划”)项目“水泥低能耗制备与高效利用的基础研究”(2009CB623100),该项目围绕水泥生产和运用过程的各个环节开展提高水泥性能和节能减排的基础研究,实现水泥科学理论和技术的重大创新,促进水泥工业生产与产品结构调整,增强使用效率,提高能源和资源利用效率。本书针对该项目第五课题“复合水泥浆体组成和结构的演变规律及其性能的关系”中的关于“分析低水胶比条件下复合水泥体系的水化硅酸钙凝胶(C-S-H凝胶)、氢氧化钙(CH)、钙矾石(AFt)或单硫型水化硫铝酸钙(AFm)、未水化水泥熟料和辅助性胶凝材料的组成及其排列方式的演变规律”的问题展开了系统研究。随后2014年,本书又获得国家自然科学基金

项目“复合水泥浆体组成和微结构的定量演变规律及其与力学性能间的关系模型”(项目批准号:51468002)支持,尝试就复合胶凝体系的微观结构与宏观性能之间的演变关系展开深入研究。

1.2 问题的提出

“复合水泥体系”是在波特兰水泥(Portland Cement, C)中添加硅灰(Silica Fume, SF)、粉煤灰(Fly Ash, FA)等辅助性胶凝材料(Supplementary Cementitious Materials, SCMs)后与水反应所形成的复合水泥体系,即复合胶凝体系(为便于表达,后文均称复合胶凝体系;Composite Cementitious System, CCS)。因波特兰水泥-硅灰-粉煤灰(C-SF-FA)复合胶凝体系在高性能混凝土中最为常用^[2-6],本书将展开“对低水胶比条件下 C-SF-FA 复合胶凝体系中 C-S-H 凝胶、氢氧化钙(CH)、钙矾石(AFt)或单硫型水化硫铝酸钙(AFm)及未水化水泥(C)、硅灰(SF)和粉煤灰(FA)的组成及其排列方式的演变规律”的研究。

要实现对上述组成部分(后文简称组分)及其演变规律的分析,首要解决的问题就是对上述组分的准确定量。而在这些组分中,C的水化产物CH、AFt和AFm,未水化C中的阿利特(C_3S)、贝利特(C_2S)、铝酸三钙(C_3A)和铁铝酸四钙(C_4AF),未水化粉煤灰中的石英(Quartz)和莫来石(Mullite)等都是晶体,为长程有序的分子结构,其含量理论上可通过X射线衍射法(X-Ray Diffraction, XRD)来定量表征;而水化产物C-S-H凝胶、未水化硅灰(主要为无定形二氧化硅)、未水化粉煤灰中的无定形组分(也称玻璃质体)等均为倾向于长程无序但短程有序的分子结构,其含量理论上可以通过高场固体核磁共振法(Solid State Nuclear Magnetic Resonance, SS-NMR)予以定量确定。因此从理论上讲,采用XRD和SS-NMR互为补充,可以实现对C-SF-FA复合胶凝体系水化过程中各组分及其演变规律的定量表征与评价。

但实际操作过程中,综合利用XRD和SS-NMR实现对C-SF-FA体系各组分的定量表征并非易事,将存在以下困难:①未水化C和FA既包含晶相又包含非晶相,并多种晶相共存,对于每一晶相又存在多种晶形^[7-9],XRD衍射峰重叠严重,因此对未水化C和FA自身物相组成的定量表征存在相当困难^[10, 11];②尽管已有文献^[10]综述了在复合胶凝体系中利用SS-NMR对未水化硅灰进行定量的研究,但Hilbig^[12]等人研究结果表明,SS-NMR对其定量的准确性将严重依赖²⁹Si弛豫时间的长短和硅灰中顺磁物质的含量,这使得其定量的可靠性严重降低;③文献^[13-16]利用²⁹Si MAS SS-NMR实现了对复合胶凝体系C-S-H凝胶中硅氧四面体种类的定量分析,但由于C-S-H凝胶不同龄期钙硅比存在变异性^[8, 17],试图通

过²⁹Si SS-NMR 定量不同硅氧四面体含量从而计算 C-S-H 凝胶含量方法将存在较大误差。

鉴于此,本书需要首先展开 XRD 和 SS-NMR 用于复合胶凝体系定量表征的方法研究,以评价其可靠性和准确性;对于 XRD 和 SS-NMR 无法定量的组分,将寻找其他方法予以定量确定,并对其表征的可靠性进行评价。

需要注意,当采用多种表征方法对同一材料进行定量表征时,由于不同表征方法对样品制备工艺和流程有不同要求,会造成所制备样品的微结构和含水状态存在差异,需予以考虑;同时存在定量组分的交叠,因此又需对交叠组分的定量一致性做出评判。确定合适的表征方法后,方可进行待研究样品组分含量的定量表征;但由于水化胶凝体系不同龄期化学结合水的不断变化^[18],造成有各种表征方法定量的组分含量仅为该组分相对于水化样品(往往经过一定干燥处理)本身的含量,因而对于同一胶凝体系的不同龄期水化样品所确定的组分含量不具有可比性,所以需要对接量的结果做归一化处理。

由于复合胶凝体系组分定量表征的复杂性,鲜有文献报道关于复合胶凝体系组分的演变情况,因此,在所有测试数据经归一化处理以后,有必要根据归一化后的结果展开对复合胶凝体系组分演变规律的探讨。

最后,由于复合胶凝组分的演变将最终决定其宏观性能的演变,由此有必要延伸关于复合胶凝体系组分与力学性能演变规律方面的研究。

1.3 研究现状

1.3.1 复合胶凝体系原材料组分的定量表征

1. 水泥熟料矿物组分的定量表征

水泥及其熟料的矿物组分(一般为晶相)及其含量直接决定着水泥浆体的水化性能,因此实现对其简单、快速又准确的定量具有重要意义,可为水泥性能的设计提供理论依据。目前估算或测定水泥及熟料矿物相含量的方法主要有鲍格算法(Bogue Calculation, BC)、光学显微镜数点法(Optical Microscopy-Point Counting)、高场固体魔角旋转核磁共振波谱法(High-field solid-state Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance, MAS NMR)、X 射线衍射-里沃尔德(Rietveld)定量相分析法(X-ray diffraction combined with Rietveld quantitative phase analysis, XRD-Rietveld)及基于 XRD-Rietveld 法的内标法(Internal standard method, XRD-Rietveld-ISM 或 ISM)和外标法(External standard method, XRD-Rietveld-ESM 或 ESM)等。

鲍格计算法(BC),是以 X 射线荧光光谱(X-ray fluorescence, XRF)测定的氧化物含量为基础来估算水泥或熟料中潜在的矿物相含量^[19, 20]的定量方法。此法因简单方便^[10]而成为目前应用最广泛的方法^[9]。但普遍认为,由于化学计量的偏差和非热平衡结晶的影响,鲍格法在估算个别物相含量时有可能存在较大误差。Sorrentino 等^[21]和 Kocaba 等^[9]研究认为,即使氧化物含量存在较小的偏差都有可能造成某一相含量极大的估算误差(对于阿利特和贝利特,相含量估算绝对误差约为 5%)。

光学显微镜数点法(OM-C),是将中度倍数以上的光学显微图像以计点(>10 000 点)的方式由晶粒体积比换算到质量比的测定方法^[10]。借助此法,可以定量地获得熟料中阿利特和贝利特的相含量^[22-25],但对于晶体尺寸很小的间隙相铝酸盐和铁铝酸盐,定量时往往相当困难^[22]。同时,如何区分显微图像中铝酸盐和铁铝酸盐同样困难,除非这两个晶相均为正交晶系^[9],否则二者的区分几乎不可能实现。而且,此法只有在操作者经验丰富且制样合理的情况下才能获得较精确的定量结果^[23]。另外,此法最大的缺点在于其制样和分析极为复杂和耗时(约 2 天)并且不具备自动化的可能性^[10]。

高场固体核磁共振法(SS-NMR),是利用高场魔角旋转(MAS)固体核磁共振仪(SS-NMR)对固体样品某一类原子自旋核局部结构有序化的敏感性而实现对熟料中具有某类特定结构的矿物相的定量分析^[10]方法。对于熟料中的硅酸盐(Ca_3SiO_5 和 Ca_2SiO_4 , 即 C_3S 和 C_2S), ^{29}Si MAS NMR 法已被证明具有较好的定量准确性^[26-28],其利用解卷积的办法分离出 ^{29}Si MAS NMR 波谱中阿利特和贝利特的共振峰从而实现两物相中硅氧四面体摩尔比的定量,但其绝对的相含量需要在确定硅酸盐总量后再根据硅氧四面体的摩尔比利用化学计量的方法实现,而硅酸盐总量的确定还需要在利用 XRF 测定的 SiO_2 的含量后再借助鲍格计算法实现^[26];另外,由于 ^{29}Si 较低的天然丰度(4.7%)和很长的弛豫时间,造成波谱的采集时间往往很长(一般 1~2 天),再加上极为昂贵的设备及维护费用,使此法不具有常规性。对于熟料中的铝酸盐(C_3A)已有研究表明可以通过解析高场强和高转数的 ^{27}Al MAS NMR 谱并通过外部标定的方法实现对其定量化^[10, 14, 29],但这一定量过程极为复杂,需要对其中心跃迁或卫星跃迁中多种自旋边带的总体进行专业的数值模拟才能实现^[10]。而铁铝酸盐(C_4AF)的 ^{27}Al MAS NMR 谱共振峰则由于严重宽化(其原因是 ^{27}Al 核与顺磁铁 Fe^{3+} 发生的核-电子偶极偶合)而无法识别与定量^[10]。

X 射线衍射-里沃尔德定量相分析法(XRD-Rietveld),是使用 Rietveld 法^[30]精修拟合样品的 X 射线衍射(XRD)实测谱,从而实现物相的定量分析的方法。此法具有以下几个优点:①全谱拟合、最大程度弱化晶体择优取向和减少峰重叠对分

析精度的影响^[31];②通过合理的实验控制,准确的精修拟合,此法可在水泥熟料物相测定方面获得与光学显微镜数点法相媲美的定量结果^[10, 22];③适用于快速测定(10~20 min)和计算机自动化^[10];④如果不要求无定形含量,可不必在样品中加入内标物,因而具有无标定量的特点^[10]。Guirado 等^[32]首次利用 XRD-Rietveld 法对高铝水泥熟料进行了定量相分析,由于微吸收等系统误差的存在,Guirado 又通过合成纯矿物相的同条件测定分析得出了熟料各相的经验修正系数,并对实际熟料各相含量进行校正,得出了可靠的结果。对于硅酸盐水泥,洪汉烈等人^[33-35]也由此方法测定了熟料主要相的含量,并通过与纯相对比分析,表明应用该法定量分析水泥熟料的绝对精度基本在 1% 以内。

但已有研究^[2, 10, 36]表明,水泥熟料由于含有杂质并存在非平衡结晶现象,故含有或多或少的无定形相,因此,当水泥熟料中需要考虑无定形相含量或无定形相含量较多时,则对必须其定量结果进行校正,否则 XRD-Rietveld 定量产生的误差会随无定形相含量的增加而增加。其校正方法目前有两种,即内标法和外标法。

内标法(XRD-Rietveld-ISM 或 ISM),即在样品中添加适量并已知含量的内标物,通过测定内标物的高估值结合简单的数学计算,对其他晶相含量进行校正,同时还可推算出样品中无定形相的含量^[37]。Aranda 等^[37]最早介绍了内标法,并通过大量实验证明内标法是定量分析含无定形相样品的一种既准确又精确的方法,其分析无定形含量的绝对精度接近 1%。随后 Torre^[38]又将此法成功应用于水泥熟料同步辐射 XRD 谱的定量相分析;Korpa^[2]和 Palomo^[39]等也将此法运用到水泥和粉煤灰及其水化程度的定量测定中。但内标物的加入显然会稀释样品,有可能加剧 XRD 衍射峰的重叠,因此如何选择合适的内标物及确定内标物的合理掺量,则需要进一步探讨。

外标法(XRD-Rietveld-ESM 或 ESM),又称 G 值法(G-factor method, GFM)即通过对外标准物 XRD 图谱的 Rietveld 分析计算出与仪器操作有关的 G 值,然后同条件采集样品 XRD 谱并进行 Rietveld 定量相分析,最后利用 Rietveld 分析过程中产生的与相含量有关的参数并结合样品的质量吸收系数和与操作有关的 G 值,通过一定公式计算而确定出各晶相和无定形相的含量。该法最早由 O'Connor 和 Raven^[40]于 1988 年提出,但直到最近(2011—2012)因实时分析的需要才被 Jansen 等人^[41-44]用到水泥及其水化产物的定量相分析中。需要说明的是,Jansen 在定量测定水泥时,发现其样品中并没有检测出明显的无定形相含量,这使得水泥熟料中是否含有明显的无定形相含量具有争议,有待研究确认。

综上所述,对于水泥熟料中各矿物相的定量测定,XRD-Rietveld 法无疑是最好的方法。但水泥熟料中是否存在明显的无定形含量,尚存争议,因此需要用内标法或外标法进行标定;对于内标法,如何选择内标物和确定内标物含量,有待解决;

而内标法和外标法对于同一样品的定量结果是否一致,尚不可知;如果两者方法定量结果可靠并一致,那么哪种方法更加简单方便,有待探讨。

2. 粉煤灰(FA)矿物组分的定量表征

(1) 粉煤灰中晶相的定量表征

粉煤灰一般会含有少量的晶体相,其中最常见的晶体相有石英(quartz)、莫来石(mullite)、方解石(calcite)、赤铁矿(hematite)、铁酸盐尖晶石(ferrite spinel)、无水石膏(anhydrite)、黄长石(melilite)、铝硅钙石(merwinite)、方镁石(periclase)、铝酸三钙(tricalcium aluminate)和石灰石(lime)等;而石英和莫来石几乎在每种粉煤灰中都能发现;对这些晶相的详细讨论可参见相关文献^[7],本章不再赘述。

由于晶体结构是具有长程有序的分子结构,因而对其识别相对容易,但要实现对粉煤灰中晶相相对含量的定量,并非易事。虽然也有研究者采用振动光谱和选择性溶解法对其定量表征^[45, 46],但其长程有序的分子结构特点决定其更适合使用 X 射线衍射分析进行定量表征,已有不少研究者^[46-48]通过强度参比法(reference-intensity-ratio)实现了对粉煤灰的半定量表征并获得了若干合理的结果。但对于含有大量无定形相的粉煤灰,强度参比法并非一种理想的定量分析法,因为要获得相匹配的参照标准物同时又实现单对一相特征峰(存在峰重叠)强度的准确测量相当困难。

近年来,XRD-Rietveld 法被相关研究者^[2, 11, 49-51]成功运用于各种粉煤灰的定量相分析,通过加入内标物(即内标法)实现了对粉煤灰中晶相含量的测定。其中 Chancey^[11]还通过 SEM-MSIA(Scanning electron microscope combined with multispectral image analysis,扫描电子成像结合多谱图像分析技术)定量测定了 I 级粉煤灰(F 级)中石英(Quartz)和磁赤铁矿(Maghemite)质量含量(分别为 17.7% 和 2.8%)并与内标法测定结果进行对比,二者相差分别仅为 1.3% 和 0.7%,显示了内标法定量粉煤灰中晶体的可靠性,但 SEM-MSIA 法似乎并不能识别和定量莫来石(Mullite),因为内标法定量出莫来石 3.6% 的含量在 SEM-MSIA 定量结果中并未报道。

(2) 粉煤灰中无定形相的定量表征

粉煤灰中无定形相的存在早在 20 世纪 50—60 年代就已被确认,但直到 20 世纪 80 年代对其化学组成的测定才得以尝试^[52]。这些无定形相主要为硅铝质玻璃体(Aluminosilicate glass),是以铝作为聚网结构(Polymeric network)替代纯石英玻璃体中硅氧四面体而形成的,在此过程中改性阳离子(modifier cation) Ca^{2+} , K^{+} 或者 Na^{+} 为平衡非桥氧而进入该结构,最终形成不同种类的铝硅质玻璃体^[7]。由于这些铝硅质玻璃体结构的无序性,使得对其进行准确的表征相对于晶体来说显得更为困难。

尽管如此,多种方法已用于其定量或半定量表征,主要包括偏光显微镜、电子

显微镜、X射线衍射、振动光谱、伽马射线光谱、核磁共振波谱、热分析和选择性溶解法;这些方法各有优缺点,Hemmings^[46]对此已做讨论,在此不再赘述。

使用基于XRD-Rietveld的内标法定量出粉煤灰中晶体相后,剩余的相即为无定形相,文献^[2, 11, 49-51]均计算出了其所用粉煤灰中无定形相得含量;其中文献^[11, 53]还提出了利用SEM-MSIA(扫描电子成像结合多谱图像分析技术)区分并直接测定粉煤灰中的具体的无定形相含量,并发现SEM-MSIA是最可靠的定量手段。虽然内标法不能像SEM-MSIA法那样可以区分粉煤灰中无定形相的具体种类,但其测定的总的无定形相含量(77.3%)与SEM-MSIA直接测定的无定形相总量(78.8%)仅差1.5%,显示出了很好的一致性。同时,由于内标法相对SEM-MSIA法简单方便,因此如果不需要考虑粉煤灰中具体的无定形相种类及各种类含量,内标法将是最好的选择。

综上所述,在粉煤灰中无论晶体相还是无定形相,内标法都显示了其独到的优势,如果不要求考虑无定形相的具体种类,内标法可以完全胜任粉煤灰中晶相和无定形相含量的定量表征。

3. 硅灰(SF)矿物组分的定量表征

硅灰的化学组成颇为简单,往往由超过90%的无定形 SiO_2 组成,其波动范围在85%~99%^[10]。另外,硅灰在混凝土中的掺量比较低(一般不超过20%^[5, 54]),因此采用X射线荧光光谱(X-ray fluorescence, XRF)分析法对硅灰的化学元素(主要为二氧化硅)进行定量即可实现对其组分的表征。

1.3.2 复合胶凝体系水化程度的定量表征

1. 水泥水化程度的定量表征

水泥的水化程度,将直接影响水泥硬化浆体的微观结构与组成,进而影响硬化浆体的宏观性能。因此,实现对其定量地测定,有助于更好地预测甚至设计水泥基材料的宏观性能,目前文献中主要用的定量表征方法,包括非蒸发水量法、水化热法和XRD-Rietveld法。

(1) 非蒸发水量法

因水泥水化是水泥与水之间的化学反应,因此测定水泥浆体中的化学结合水,就可以实现对水泥水化程度的确定。对化学结合水的测定最常采用的方法是高温灼烧法,即把经过一定干燥(P-干燥、D-干燥、F-干燥、Oven-干燥或Vacuum-干燥^[55, 56])处理后的样品再经过950℃~1100℃高温灼烧一定时间(15 min~3 h)^[18]后的烧失量,而这一部分烧失量常被称为非蒸发水量,其大致等于该体系的化学结合水量^[18]。对纯水泥净浆,即水泥一元胶凝体系,通过测定体系中的非蒸发水量,并对比水泥完全水化时的理论非蒸发水量,就可以估算水泥的水化程度。