

Guisuanyan Shuini Shuihua Chanwu De
Gaowen Fenjie Fanying Donglixue

硅酸盐水泥水化产物的高温分解反应动力学

何小芳 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

硅酸盐水泥水化产物的高温分解 反应动力学

何小芳 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书主要介绍了利用差示扫描量热分析(DSC)及热重分析(TGA)手段,对不同种类的硅酸盐水泥复合体系进行非等温热分解动力学研究,并深入探索其。本书共8章,第1章为绪论,第2至8章分别介绍了粉煤灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解行为、粉煤灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解动力学分析、硅灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解行为分析、硅灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解动力学分析、矿渣/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解动力学分析、主要结论、展望。

本书适合作为从事硅酸盐水泥水化产物的高温性能及热分解动力学研究者的参考资料,同时也可作为相关专业的研究生参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

硅酸盐水泥水化产物的高温分解反应动力学/何小

芳著. — 徐州:中国矿业大学出版社,2016.6

ISBN 978-7-5646-3132-1

I. ①硅… II. ①何… III. ①硅酸盐水泥—高温分解—分解反应—化学动力学—研究 IV. ①TQ172.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 134948 号

书 名 硅酸盐水泥水化产物的高温分解反应动力学

著 者 何小芳

责任编辑 杨 洋

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 9.25 字数 230 千字

版次/印次 2016年6月第1版 2016年6月第1次印刷

定 价 35.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前言

在火灾等异常的外界环境或熔炼工厂、核电站、油井等特殊的服役条件下,混凝土会承受一定程度的高温,持续的温度升高会导致机械性能衰减、剧烈的脆性破坏,甚至爆裂,造成承载建筑结构破坏或坍塌,引发毁灭性灾难。高温条件下,水泥基材料水化产物的分解反应伴随着宏观形貌变化和强度衰减,因此探索高性能水泥基材料的热分解动力学机理及矿物掺合料对其影响规律,具有很强的理论意义和应用价值。本书利用差示扫描量热分析(DSC)及热重分析(TGA)为手段,对不同掺量的粉煤灰、硅灰和矿渣等硅酸盐水泥复合体系的3 d、7 d、28 d等不同养护龄期的水化产物进行多重速率扫描升温条件下的热分解行为展开研究,并采用 Kissinger 微分法和 Flynn-Wall-Ozawa(F-W-O)积分法对水泥浆体的失重行为进行了非等温分解动力学计算,分析了粉煤灰、硅灰和矿渣对分解反应的各失重阶段的热分解活化能(E)的影响及其成因机理,为混凝土的高温组分和微观结构变化提供实验依据和理论基础。

掺入粉煤灰、硅灰和矿渣等硅酸盐水泥体系的 DSC-DTG 曲线均呈现 3 个吸热/失重阶段 Peak1、Peak2、Peak3,分别对应于 C—S—H 脱水、氢氧化钙分解、碳酸钙分解,吸热焓和失重量大小为 Peak1>Peak2>Peak3,说明水化产物中 C—S—H 占硬化水泥浆体的绝大部分,温度滞后效应均导致升温速率的增大时 DSC 吸热峰右移,不同升温速率下的样品热重曲线均呈平滑的反 S 曲线。粉煤灰掺量增大和养护龄期延长,导致样品抵抗碳化的能力下降,碳酸钙的含量增大,DTG 曲线上表现为 Peak3 的峰形更加突出,而 Peak2 峰高降低、峰面积减少,且掺量越多,7 d、28 d 龄期下此规律越明显;高活性的细小硅灰的晶核作用,促进了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 结晶,而火山灰反应下又消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,生成 C—S—H,这两方面作用同时影响硅灰/水泥体系的水化产物组成,热分析指标无法出现简单的线性变化趋势。

所有硅酸盐水泥体系的 DTG 曲线峰值温度下的 Kissinger 热分解活化能和不同转化率时的 F-W-O 热分解活化能的数值上来看,均符合 Peak1<Peak2&Peak3 的规律。

本书研究结果为我们进一步认识和掌握粉煤灰、硅灰、矿渣等常用的混合材改善水泥基材的热稳定性提供了很好的帮助,同时也进一步阐述了具有潜在

活性的混合材对水泥基材水化产物的影响,这为我们更好地利用这些混合材料改善混凝土的高温服役性能提供了理论支撑。

鉴于本人知识和能力所限,书中错误在所难免,恳请同行和读者多多指正,以便及时更正。

何小芳

2016年6月于河南理工大学材料学院

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 国内外研究现状以及存在的问题	2
1.1.1 矿物掺合料对硅酸盐水泥水化的影响	2
1.1.2 水泥水化产物的研究传统热分析方法	5
1.2 本书研究目的和主要研究内容	8
1.3 基本理论	9
1.3.1 动力学方程	10
1.3.2 机理函数	10
1.3.3 动力学参数 E_a 和 A	11
1.3.4 动力学处理方法	11
1.4 技术路线	12
第 2 章 粉煤灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解行为	13
2.1 粉煤灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解行为	13
2.1.1 原材料及水泥浆体试样制备	13
2.1.2 热分析测试	14
2.2 粉煤灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解 DSC 行为	15
2.2.1 DSC 曲线分析	15
2.2.2 DSC 特征点分析	22
2.3 粉煤灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解 TG-DTG 行为	23
2.3.1 TG-DTG 曲线分析	23
2.3.2 TG-DTG 特征点分析	30
2.4 本章小结	31
第 3 章 粉煤灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解动力学分析	33
3.1 高温分解过程的热分析动力学方程	33
3.1.1 Kissinger 微分法	34
3.1.2 Flynn-Wall-Ozawa 积分法	34
3.1.3 Bagchi 法	34
3.2 粉煤灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的热分解动力学微分计算	35
3.2.1 高温分解过程的 Peak 1 动力学微分计算	36
3.2.2 高温分解过程的 Peak 2 动力学微分计算	38
3.2.3 高温分解过程的 Peak 3 动力学微分计算	40
3.3 水泥浆体水化产物的热分解动力学积分计算	42

3.3.1	高温分解过程的 Peak 1 动力学积分计算	42
3.3.2	高温分解过程的 Peak 2 动力学积分计算	48
3.3.3	高温分解过程的 Peak 3 动力学积分计算	53
3.4	水泥浆体热分解反应最概然机理函数推断	59
3.5	本章小结	60
第 4 章	硅灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解行为分析	61
4.1	硅灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的试样制备	61
4.2	硅灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解 DSC 行为	62
4.2.1	DSC 曲线分析	62
4.2.2	DSC 特征点分析	69
4.3	硅灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解 TG-DTG 行为	69
4.3.1	TG-DTG 曲线分析	69
4.3.2	TG-DTG 特征点分析	76
4.4	本章小结	77
第 5 章	硅灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解动力学分析	79
5.1	高温分解过程的热分析动力学方程	79
5.2	硅灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的热分解动力学微分计算	79
5.2.1	高温分解过程的 Peak 1 动力学微分计算	80
5.2.2	高温分解过程的 Peak 2 动力学微分计算	82
5.2.3	高温分解过程的 Peak 3 动力学微分计算	83
5.3	硅灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的热分解动力学积分计算	85
5.3.1	高温分解过程的 Peak 1 动力学积分计算	86
5.3.2	高温分解过程的 Peak 2 动力学积分计算	92
5.3.3	高温分解过程的 Peak 3 动力学积分计算	99
5.4	本章小结	105
第 6 章	矿渣/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解动力学分析	107
6.1	矿渣/硅酸盐水泥浆体试样制备	107
6.2	矿渣/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解行为	108
6.2.1	矿渣/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解 DSC 行为	108
6.2.2	矿渣/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解 TG-DTG 行为	111
6.3	矿渣/硅酸盐水泥浆体水化产物的热分解动力学 Kissinger 微分计算	114
6.4	矿渣/硅酸盐水泥浆体水化产物的热分解动力学 F-W-O 积分计算	116
6.4.1	高温分解过程的 Peak 1 动力学积分计算	116
6.4.2	高温分解过程的 Peak 2 动力学积分计算	118
6.4.3	高温分解过程的 Peak 3 动力学积分计算	120
6.4.4	矿渣掺量对 F-W-O 法热分解活化能的影响	122

6.5 本章小结	124
第 7 章 主要结论	125
第 8 章 展望	127
参考文献	128

第1章 绪 论

水泥基材料是当今世界上应用最广泛的建筑结构材料,由普通硅酸盐水泥、砂子、碎石和水拌制而成的混凝土因其具有良好的抗水性、可塑性和稠度,原料便宜易得,受到土木工程师的青睐,已经成为用量最大的人造材料,应用于各种建筑物中,如桥梁、隧道、工业与民用建筑、核控制结构等。但在某些特殊服役条件下,如烟囱、炉、核反应堆或火灾等极端情况下,水泥基材料会因高温导致残留抗压强度降低、热收缩开裂,甚至发生爆裂,表现为结构承载能力衰减、耐久性下降乃至突然、猛烈的脆性破坏,最终导致结构整体坍塌,出现重大的工程事故。针对水泥基材料的抵抗高温能力的研究,对建筑结构的防火能力探索具有重要的现实意义。

硅酸盐水泥熟料矿物结构的不稳定性,可以通过与水反应,形成水化产物而达到稳定性。硅酸盐水泥加水后,硅酸二钙 C_2S 、铝酸三钙 C_3A 、铁铝酸四钙 C_4AF 均很快水化,同时石膏迅速溶解,形成 $Ca(OH)_2$ 与 $CaSO_4$ 的饱和溶液,水化产物首先出现六方板状的 $Ca(OH)_2$ 与针状的钙矾石 AFt 相以及无定形的水化硅酸钙 $C-S-H$ 凝胶。之后,由于不断生成 AFt 相, SO_4^{2-} 不断减少,继而形成单硫型水化硫铝酸钙 AFm 相及水化铝酸钙 $C-A-H$ 晶体 $C_3(A \cdot F)H_6$ 。以往的水泥水化反应的研究大多数集中针对水泥浆体水化过程、水化热、水化产物的结构和成分等方面,因养护龄期不同和混凝土配比不同会造成水化过程的多样化和复杂化,从而引起材料性能的变化。

热分析技术能够在变温(或等温)条件下对固体物质的反应(包括相变等物理变化)动力学进行研究,通过动力学参数的计算,来对反应的复杂性和困难性增加新的判据,目前已广泛应用于各个领域,例如研究聚合物的聚合、固化、结晶和降解等机理和变化速率;含能材料的爆炸极限和危险判定;金属材料的相变、晶化等;无机物矿物物质的脱水、分解等。

尽管热分析方法也经常用于水泥基材料的组分的非等温测试,但作为一种非均相的复杂成分固态物质,同时伴随颗粒几何形状的非规整性和堆积的非规则性,尚缺乏对水泥基材料的系统、综合的热分析动力学研讨和研究。积极开展水泥基胶凝材料的热分析动力学,有利于我们从水化产物的角度,去倒推水泥水化反应的机理和成因,同时也有利于我们探索火灾、雪灾等非等温环境下水泥基材料的分解反应及其机理,从而加深对水泥可以形成更全面的使用性能有效评估。而在具体研究中,如何寻求与实际情况更为相符的动力学模式函数,从而给出可靠的动力学参数,则是目前尚待解决的现实问题。

本书通过开展粉煤灰、硅灰、矿渣等不同矿物外加剂对不同养护龄期下硅酸盐水泥基材料的多重扫描速率下非等温热分解动力学研究,系统分析了其差示扫描量热法(DSC)、热重—微商热重(TG-DTG)等热分析参数,并运用不同类型的动力学方程进行数学解析,研究热动力学参数的变化趋势,为水泥基材料的高温安全性、耐久性研究提供了新的基础数据和判据。

1.1 国内外研究现状以及存在的问题

1.1.1 矿物掺合料对硅酸盐水泥水化的影响

(1) 粉煤灰

一般情况下粉煤灰对水泥水化产物的种类影响很小,只是在水化产物的 X 射线衍射 (XRD) 图谱中会出现由粉煤灰带入的 α -石英晶体或莫来石的衍射峰。但对水化产物的数量有一定影响,这是由水泥量改变以及粉煤灰的火山灰反应所引起的,如浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量会逐渐降低, C—S—H 含量逐渐增加, Ca/Si 质量比降低等。

Seung Hyun Na^[4]等通过对掺有 10% 和 30% 粉煤灰的两种水泥与纯的普通硅酸盐水泥在同一水灰比 (W/C: 0.5) 不同养护温度 (5 °C、20 °C、40 °C) 不同养护龄期 (14 d、21 d、35 d、63 d、198 d) 的研究表明: 当粉煤灰掺量为 30% 且水养护温度为 40 °C 时, 与其他试样相比, 此时剩余的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量最少。这是因为随着养护温度的升高和粉煤灰含量的增加, 粉煤灰的火山灰反应加剧, 从而消耗掉水泥中更多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

Etsuo Sakai^[5]等对粉煤灰水泥的水化过程进行了研究, 结果表明: 添加粉煤灰降低了水化浆体中 C—S—H 的 CaO/SiO₂ 比。水化 360 d 后, 纯的普通硅酸盐水泥水化样品中 CaO/SiO₂ 比为 1.54, 而掺 20% 粉煤灰的样品中 CaO/SiO₂ 比为 1.39。

魏风艳^[6]等对养护期为 91 d 的不同粉煤灰掺量的水泥石中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量进行了分析发现: 粉煤灰掺量达到 50% 时, 试样中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的质量分数由 17.28% 降到 8.77%。同时当粉煤灰掺量达到 45% 时, 水化产物中 C—S—H 凝胶的 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 由 1.48 降为 0.67。低 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 的 C—S—H 凝胶中含有更多的 Na^+ 和 K^+ 。与掺 30% 粉煤灰的试样相比, 粉煤灰掺量达到 45% 时, 凝胶中的碱含量由 0.15% 增至 1.24%。这是由于粉煤灰成分中 SiO₂ 的含量较高, 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及高 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 的 C—S—H 凝胶产生二次反应, 生成强度更高、稳定性更优的低 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 的 C—S—H 凝胶^[7]。该 C—S—H 凝胶能够吸收和固定大量的 Na^+ 和 K^+ ^[8]。

Qiang Wang^[9]等对掺有 50% 粉煤灰的粉煤灰—水泥浆体硬化 4 年后的微观结构进行了研究发现: 在 4 年里由水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 65.44% 被粉煤灰的火山灰所消耗, 且水化 4 年后, 硬化的粉煤灰—水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量只有 3.15%。小颗粒粉煤灰几乎已经反应完全, 而大颗粒的粉煤灰却几乎没有反应。同时粉煤灰—水泥硬化浆体中胶体的平均 Ca/Si、Al/Si 和 Ca/(Si + Al) 原子比率分别为 1.52、0.33 和 1.15。相比于纯的硅酸盐水泥浆体, 该胶体 Ca/Si 原子比较低但铝含量丰富。

李响^[10]等利用固液萃取法对含不同比例粉煤灰的硬化水泥浆体孔溶液碱度进行了测定与分析, 结果表明: 粉煤灰的掺入导致硬化水泥浆体的孔溶液碱度随其掺量的增加而有所降低, 但水化较长龄期 (>90 d) 后, 其 pH 值仍能长期维持在 12 以上。

徐子芳^[11]等利用 XRD 与扫描电镜 (SEM) 对不同温度蒸养下的粉煤灰水泥基材料的水化产物进行了分析, 结果表明: 标准龄期水化产物最多的是水化铝酸钙, 粉煤灰水泥基材料水化进程仍不完全; 高温蒸养后, 水化硅酸钙 (C—S—H(1)、 α -C₂SH) 发生物理化学变化, 晶型趋于稳定, 水化铝酸钙 (CAH₁₀、C₃AH₆、C₄AH₁₃) 数量相对减小; 随蒸养温度从 300 °C 提

高到 450 ℃ 时,大量钙矾石 (AFt) 失水转变为单硫型水化硫铝酸钙 (AFm)。宏观显示为材料结构体致密化,同时出现莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、石英的特征峰。

Nishant Garg^[12] 等采用拉曼光谱对粉煤灰掺量为 50% 的粉煤灰—水泥混合浆体中的硫酸盐及氢氧化物进行了研究,发现拉曼光谱技术能够以图像的方式很好地记录反应初期 CH 密集度与时间的关系。

贺素仁^[13] 等研究了不同掺量的粉煤灰对硬化水泥浆体泛霜的影响,结果显示:在加入 30% 的粉煤灰试件中,泛霜数量仅为 22.9%,比没掺粉煤灰的试件降低了近 70%;掺量提高并不能完全消除泛霜。分析认为粉煤灰的火山灰效应和微集料效应的共同作用降低了孔溶液碱度,细化了结构孔径,从而有效地抑制了泛霜。

(2) 硅灰

与普通混凝土相比,含有硅灰的混凝土的主要特点之一是更均匀的微观结构。在低水胶比时,掺入硅灰,则水泥石中的微结构主要由结晶不良的水化物,形成低孔隙率的更加致密的基质构成。随硅灰含量增加, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 转变为硅酸钙水化物的量增加,也就是说,水泥石中的 CH 含量随硅灰掺量的增大而降低。剩余的 CH 与不含硅灰的硅酸盐水泥相比,易形成更细小的晶粒。在普通硅酸盐水泥中掺入硅灰,水化物中 Ca/Si 减小,水化物能与其他离子结合形成,结果使水泥石抗离子侵入和抑制碱—骨料反应的能力提高。同时掺有硅灰的混凝土能使骨料周围充满致密的无定形的 C—S—H 相,从而使粗料与水泥石之间的界面过渡区得到明显改善^[23]。李建权^[24] 等研究了含有 10% 的硅灰对水泥砂浆微观结构的影响,研究发现,水化 28 d 后的试样总孔隙率较不加硅灰的降低了 8%。同时硅灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的火山灰反应分布也很均匀,没有集中在界面区域,而主要发生在浆体的毛细结构中,这在很大程度上堵塞了浆体内部的毛细结构,降低了孔隙率,提高了试样硬化后期的强度。

Jan Lindgård^[25] 等认为硅灰作为一种高活性添加剂,在低的替代水平 (8%~10%) 下能很好地减少碱骨料反应 (ASR) 扩张。于洋^[26] 等利用砂浆棒快速法研究了硅灰对砂浆棒膨胀率的影响。研究发现,各掺量的硅灰均可使试样的膨胀率减小,且该膨胀率随硅灰的增加而不断下降,当硅灰掺量超过 15% 以后,试样 14 d 的膨胀率小于 0.10%,说明硅灰对碱骨料反应 (AAR) 起到了很好的抑制效果。主要原因是掺入硅灰后,火山灰反应的发生,使水泥中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 被大量吸收,形成了钙硅比低的 C—S—H 凝胶^[27],而这样的 C—S—H 凝胶能呈现很强的吸收碱的能力,从而使水泥砂浆中的碱当量降低,减轻了碱对活性集料的侵蚀,抑制了碱硅酸反应引起的膨胀,从而达到了抑制 AAR 的效果。Andrew^[28] 研究发现硅灰的聚集尺寸并不是引起 ASR 反应的因素,无论是大尺寸还是小尺寸,都降低了混凝土的扩张。Juenger^[29] 等从硅灰的微观结构和聚集形态研究了硅灰对 ASR 的影响,发现只有含有烧结硅灰 (聚集尺寸为 150 μm~4.75 mm) 的混凝土在 14 d 时扩张长度变化竟然超过 0.7%,而不加硅灰的扩张长度变化不到 0.4%,而其他聚集大小的硅灰混凝土扩张长度变化都小于不含有硅灰的,但彼此之间无明显差别。

Murat Pala^[30] 等认为硅灰的添加提高了混凝土的早期抗压强度。Tahir Gonen^[31] 通过研究硅灰与粉煤灰及硅灰和粉煤灰混合物对混凝土抗压强的性能发现,硅灰最显著地提高了混凝土的抗压强度,且在 28 d 时,混凝土的强度为 72 MPa。王洪^[32] 等也对添加了硅灰的混凝土劈裂抗拉强度进行了研究。Bhanja^[33] 等研究了水胶比从 0.26 变化到 0.42 时硅灰

对混凝土强度的影响。发现硅灰对混凝土抗压性能影响的最佳替代比不是一个定值,与水胶比有关,但是在 15%~25% 范围之内^[34]。对于劈裂抗拉强度来说,硅灰的掺入虽然增加了混凝土的劈裂抗拉强度,但是很高的硅灰替代比并不是影响劈裂抗拉强度的主要因素,并且硅灰替代比不应超过 15%。所有的水胶比下,5%~10% 的硅灰替代比都显著提高了混凝土的劈裂抗拉性能。对于弯曲抗拉强度来说,硅灰显著提高了混凝土的弯曲抗拉强度,甚至高的硅灰替代比效果更明显,在硅灰替代比为 5%、10%、15%、20% 和 25% 下,分别计算出所有水胶比下 28 d 的弯曲抗拉强度的平均增长率为 10.2%、14.5%、27%、31% 和 26.6%。由此可见硅灰替代率为 20% 左右时能显著提高混凝土的弯曲抗拉强度。

由于硅灰具有良好的活性,其添加到混凝土中能很好的改进混凝土的性能。但是影响混凝土性能的因素复杂,因此很难确定一个改进混凝土综合性能的最佳硅灰替代比。所以未来利用多元回归分析的方法研究硅灰对混凝土综合性能的影响,提出硅灰改进混凝土综合性能的最佳替代比将成为未来的研究方向。

(3) 粒化高炉矿渣

在自然水化条件下,掺加矿渣的硅酸盐水泥主要水化产物为 C—S—H 凝胶;而在蒸养条件下,将可能生成硬硅钙石、白钙沸石等,这些水化产物热力学稳定性极高,且难容。若再加入一定石膏,则水化过程是通过硫酸盐(CaSO_4)和水泥熟料或生石灰水解生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 共同激发作用下发生的。具体水化作用是: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与矿渣中的活性 SiO_2 、 Al_2O_3 反应,生成低碱度的水化硅酸钙 C—S—H(I) 及水化铝酸钙;硫酸钙则与水化铝酸钙及系统中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Al_2O_3 共同反应生成钙矾石^[14]。

Kolania 等^[15]选取水化热为 461 J/g、活化能为 58 kJ/kg 矿渣为原料,分别用 30%、50%、70% 的矿渣替代水泥,在两个恒定温度(20℃、40℃)下进行测试评估各组分的活化能、氢氧化钙含量、结合水、自由水和水化热来研究矿渣混合水泥的水化作用。实验表明,随着矿渣含量由 0 增加到 70%,氢氧化钙的终含量由 5.5% 减少到 0.8%,当矿渣为 70% 时氢氧化钙最少为 0.8%,而温度对氢氧化钙早期含量影响较大。

矿渣超细粉能优化混凝土孔结构,提高抗渗性能,减少体系内 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,提高抗硫酸盐腐蚀能力,使混凝土耐久性得到较高改善^[16-17]。张明涛等^[17]以 80% 超细高炉矿渣粉为原料,添加 20% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 ,并加 1% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 等辅助材料的条件下制备出一种不需煅烧的无熟料水泥。该水泥强度达国标 42.5 级水泥要求,其主要水化产物为 C—S—H 凝胶和水化碳铝酸钙。不同矿渣在组成和结构上存在差异,在水泥中的作用也各具特点。单一的矿渣对水泥的性能影响也存在一些不足,例如矿渣水泥的水化速度慢、早期强度低等,使得其在工程中的应用受到一些限制。通过研究不同矿渣对水泥水化的影响,可以在很大程度上改善矿渣水泥的水化速度慢、早期强度低等性能,从而使矿渣水泥的和易性、泌水量、强度等发生变化,为矿渣水泥综合性能的提高提供了一定的参考^[18-20]。

张永娟等^[18]将矿渣磨成 4.99~13.28 μm 不同细度,以 25%、50%、75% 量分别掺入到磨成 3.66~14.47 μm 粒度范围的水泥中,探讨其与矿渣水泥强度的关系。实验表明,在矿渣掺量 25% 时,矿渣水泥细度越大活性指数越高;当矿渣掺量大于 50% 时,细度差越大活性指数越高。矿渣水泥后期(28 d)胶砂活性则随矿渣水泥总体细度的减少而增加,而水泥与矿渣的细度越接近,活性越高。

陈科等^[19]采用密度为 2.95 g/cm³ 比表面积为 498 m²/kg 的水淬高炉矿渣为胶凝材料,

按照水灰比为 0.4, 胶砂比为 1:2, 碱掺量以 Na_2O 对矿渣的质量百分比计为 4.0%, 矿物掺合料采用内掺法进行实验。结果表明, 固定 Na_2SO_4 掺量为 4%, 熟料掺量在 4%~16% 变化, 以水玻璃为碱组分时, 碱矿渣水泥胶砂试件的干缩略有降低, 随掺量的增加, 粉煤灰、石粉与硅灰均使碱矿渣水泥砂浆的干缩增长。

杨华美等^[20]采用 SEM、XRD、TG-DSC 等微观测试手段, 探讨掺高钛矿渣—水泥复合胶凝材料体系的水化机理。研究结果表明, 高钛矿渣主要由结晶性强的稳定矿物组成, 水化活性低, 高钛矿渣颗粒分散并填充水泥颗粒, 明显改善浆体结构; 水化反应早期, 硬化浆体结构疏松, 水化产物较少, 有大量未被反应的稳定晶相; 反应后期, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 参与二次水化反应, 强度稳定增长。

张景富等^[21]采用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜等分别检测硬化体的产物组成及微观结构, 并对不同养护龄期硬化体的强度进行了检测和分析。结果表明, 矿渣在激发剂作用下首先使玻璃体表面水解, 进而发生水化反应, 并为粉煤灰火山灰反应的二次水化提供 Ca^{2+} , 这两类反应交替进行, 相辅相成, 并互相制约; 混合材料的水化产物组分以水化硅酸钙凝胶为主, 随养护时间增长, 混合材料后期强度持续增加。

朱洪波等^[22]利用 30% 矿渣、25% 改性高钙灰和 45% 52.5P·II 水泥制备 42.5 级矿渣高钙灰复合水泥, 采用排液法、直接法、XRD 半定量法和 DSC/DTA、TG 法对化学收缩、水化热、CH 生成量和强度等实验结果进行分析计算。结果表明, 与普通硅酸盐水泥相比, 该复合水泥水化热显著降低, 早期化学收缩降低, 7 d 和 28 d 的龄期强度接近, 能够有效控制集中放热期的水化程度和优化水化产物组成, 有利于改善耐久性。

1.1.2 水泥水化产物的研究传统热分析方法

热分析方法是利用物质在热处理过程中所发生的热量或重量变化来判断试样的物相组成或了解试样的热变化特性的方法。根据水泥水化后的 DTA 曲线上各种峰或谷出现的温度范围及 TG 曲线上反映其重量变化情况, 可以确定其水化产物的种类, DSC 曲线中峰或谷包围的面积确定水化热的变化。单一的热分析方法仅能表现出水化过程中热量或质量的变化, 为了进一步研究水泥水化的机理, 一般把热分析方法结合在一起, 常见的有 TG-DTA、TG-DSC^[35-36]。

一般来说, 可以应用非等温差热、差示扫描量热或热重的方法来表征水泥水化产物的热分析过程, 在非等温差热、差示扫描量热曲线上可明显看到水化硅酸钙(C—S—H)凝胶、钙矾石(Aft)、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 的吸热峰的变化, 同时由于升温过程中引起的质量变化可得到 DTG 曲线上峰温, 进而研究水泥的水化机理和不同掺料对水泥水化的影响。

硅酸盐水泥熟料是由多种化合物组成的, 这些化合物与水作用后最终导致水泥的凝结、硬化。水泥熟料的主要矿物成分所构成不同矿物成分的水化特点是不同的。硅酸三钙(C_3S)的水化反应速度很快, 水化放热量也较高。硅酸二钙(C_2S)与水反应的速度慢得多, 水化放热量很少, 铝酸三钙(C_3A)与水反应的速度最快。利用热分析方法能很好地表征水泥水化产物。

本研究前期^[37]以 DSC 为手段, 进行了水化硅酸盐水泥浆体热分析动力学的研究。试样从室温升至 1 000 °C, 升温速率分别为 5 °C/min、10 °C/min、15 °C/min、20 °C/min、25 °C/min。从 DSC 曲线上可以观察到, 第一个区域 86.11~122.65 °C 的峰对应于 Aft 的结合水脱除, 升温速率为 5 °C/min 时此位置前 55 °C 左右的 1 个小肩峰是由脱除吸附水所

产生。第二个区域 423.84~474.84 °C 的峰是由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解,脱除结构水产生的;而第三个区域 634.47~696.75 °C 的峰则是碳酸钙分解所致。董必钦^[38]等利用热重法分析了硅酸盐水泥净浆水化进程变化规律。实验从 25 °C 以 20 °C/min 升温至 1 000 °C。从 TG 曲线可以看出 1 d、3 d、7 d、14 d 水泥净浆的质量损失小于 28 d 龄期水泥净浆的质量损失,即 28 d 龄期水泥水化程度最大。实验测出水灰比为 0.44 的水泥净浆随着龄期的增长化学结合水不断增加。结果表明,硬化水泥浆体中的化学结合水量随水化物增多而增多,随水化程度提高而增大。Ou Zhihua^[39]利用热分析手段研究了水灰比为 0.35 的硅酸盐水泥水化过程。实验以 10 °C/min 从室温升温至 1 000 °C。在 DTG 曲线峰值可以清晰地显示出不同龄期水泥水化过程,80 °C 时出现的峰是 12 h 龄期前结合水的失重,120 °C 时出现的峰是由于 C_3S 的分解转化为钙矾石的质量损失,425 °C 时出现的峰是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解脱水产生,700 °C 的峰则为方解石的分解。

杨代六^[40]等利用差热分析法研究了磷渣(0%、30 wt. %)对硅酸盐水化的影响。从 DTA 曲线上看出两种试样的水化过程,110 °C 左右为 AFt 的脱水峰,450 °C 左右为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的脱水峰,710 °C 左右为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化生成 CaCO_3 的吸热峰,对掺入磷渣的试样来说,在 940 °C 左右的磷渣的放热峰一直存在。结果证明,磷渣具有缓凝作用,延缓了水泥的水化。徐迅等^[41]利用 DTA 法研究了纳米 SiO_2 对硅酸盐水泥水化的影响。从不同龄期水化产物的 DTA 曲线可以得出硅酸盐水泥水化产物为 C—S—H 凝胶、AFt、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 。含 5% (质量分数) 纳米 SiO_2 的水泥试样的第一吸热峰比标准试样深,表明纳米 SiO_2 能促进水泥水化。

E. Knapen 等^[42]采用 TG 法研究了水溶性聚合物(1 wt. %)的存在对硅酸盐水泥水化反应的影响。实验从室温以 10 °C/min 升温至 1 000 °C。在 DTG 曲线发现在聚合物改性早期水化反应有了新的峰值。结果表明,水泥中水溶性聚合物的存在影响了水泥的水化反应。郭伟等^[43]用热分析方法研究了机械活化煅烧煤矸石比表面积的变化对其水泥早期水化过程的影响。在水泥中掺入两种不同比表面积 of 机械活化煅烧煤矸石的试样,根据 TG 曲线得出,试样在 400 °C 前由于 C—S—H 凝胶和 AFt 脱水造成的试样质量损失分别为 6.02% 和 7.17%,表明了不同比表面积煅烧煤矸石使水化产物量不同。400~500 °C 由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解造成试样的总质量损失分别为 3.16% 和 2.52%,体现了比表面积大的煅烧煤矸石能吸收更多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。证实了掺高比表面积煅烧煤矸石能更快地促进水泥的早期水化。

张月星等^[44]采用 DSC 通过对 30% 复合矿物掺合料净浆的吸热峰的峰高和峰面积的分析,对硅酸盐水泥水化的产物成分进行了验证,水泥净浆试样养护 7 d 后,DSC 曲线说明试样中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的量明显下降, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 参与了二次水化反应。Chen Xia^[45]用 DTA-TG 法研究了磷渣(35 wt. %)对硅酸盐水泥水化的影响。从 DTA-TG 曲线可以观察到,C—S—H、AFt(50~400 °C), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (400~500 °C), CaCO_3 (550~770 °C)的分解作用。3 d 时 C—S—H、AFt 中的化学结合水含量减少, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量减少了 24.6%,化学结合水的含量减少了 13.4%。180 d 时 CH 的含量减少了 18.4%,化学结合水的含量减少了 8.26%。表明磷矿渣使水泥水化产物的总量减少,但对水化产物的类型影响不大。

M. Katsioti 等^[46]利用 TG-DTA 法研究了重金属元素(Cu, Zn, Pb)对硅酸盐水泥水化的影响。100 °C 是吸附水逸出的吸热峰,300 °C 是 C—S—H 的分解吸热峰,450 °C 是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解吸热峰,750 °C 是 CaCO_3 分解吸热峰。在 950 °C 是无水 SiO_2 转化为 $\beta\text{-SiO}_2$

吸热峰。证实了水泥水化产物能很好形成,结果表明重金属元素对水泥水化产物的类型影响不大。

朱祥等^[47]借助 TG-DSC 法研究棉花秆、稻秆、麦秆、稻壳这四种秸秆的浸出液对硅酸盐水泥浆体水化的影响,从水泥净浆水化 1 d 的 TG-DSC 曲线上可见,C—S—H、AFt(峰值温度 106.8~108.7 °C)和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (673.1~689.9 °C)的分解吸热峰面积均有所降低。结果表明,各种农作物秸秆浸出液对水泥水化和硬化均有显著的抑制作用。侯贵华^[48]采用借助 TG-DSC 同步热分析仪测试成膜后稻秆水泥混合物和原稻秆水化 1 d 和 3 d 后试样的热量和质量随温度的变化。由 TG-DSC 曲线可见,成膜处理后的稻秆可以促进稻秆水泥混合物的水化,水化最高温度比原稻秆水泥混合物提高了 10.4 °C,到达最高温度的时间提前了 300 min,稻秆水泥混合物水化 1 d 后 C—S—H 凝胶, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的放热峰面积增加, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的峰值增强。

Chea Chandara^[49]等采用 TG-C 研究了掺量为 3 wt. %~5 wt. %的石膏废料(WG)和天然石膏(NG)对硅酸盐水泥的作用。从 DSC-G 曲线相应的峰值上可以估算石膏中二水合物脱水产生半水化合物中质量损失。NG 的 DSC-G 曲线峰分别是二水合物转化为半水化合物时 $1.5\text{H}_2\text{O}$ 的质量损失(110~170 °C)、半水化合物转化为无水石膏时 $0.5\text{H}_2\text{O}$ 的质量损失(170~190 °C)。WG 的 DSC-TG 曲线峰和 NG 的相似。比较两者的曲线可估算出 WG 和 NG 中半水化合物的含量分别是 12.45%、1.64%,得出掺 WG 和 NG 的水泥水化进程不同。沈晓东等^[50]用 TG-DSC 分析研究了含硫铝酸钙粉煤灰硅酸盐水泥和含硫铝酸钙矿渣硅酸盐水泥水化过程中水化产物的变化规律。从 DSC-TG 图上分析出在 100 °C 左右为 C—S—H 凝胶和 AFt 的脱水吸热峰,在此温度范围内含粉煤灰的水泥的质量损失大于含矿渣的水泥质量损失,得出在硅酸盐水泥中粉煤灰的活性大于矿渣的活性。在 450 °C 左右的吸热峰是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的脱水吸热峰,600~700 °C 是白钙沸石等水化产物的脱水吸热峰。在此温度的范围内,两种水泥的质量损失均随水化龄期的延长而增加。

传统的硅酸盐水泥存在一些缺点,由于水泥熟料中 C_3S 含量高,在生产过程中产生大量的 CO_2 等废气,环境污染严重。目前尚无一种成熟的胶凝材料可完全替代水泥熟料,但可以尽可能地采用活性混合材最大限度地减少水泥熟料的用量。

刘冬梅等^[51]利用 DTA 法研究了磷渣对高贝利特水泥水化的影响。掺 0 wt. % 和 30 wt. % 磷渣的高贝利特水泥水化的 DTA 曲线均包括 3 个主要的吸热峰,分别是水化硅酸钙(C—S—H)凝胶、钙矾石(AFt)相脱水的热效应(5~400 °C), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的脱水的热效应(400~550 °C), CaCO_3 分解对应的热效应(550~770 °C)。水化龄期相同时,掺入 30% 磷渣的高贝利特水泥浆体中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸热峰较小,C—S—H 凝胶、钙矾石 AFt 相对应的吸热峰与高贝利特水泥浆体的相近。高贝利特水泥浆体中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量随龄期的延长而增加,掺磷渣的高贝利特水泥浆体中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量则随龄期的延长而减少。表明掺磷渣后,磷渣与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成凝胶和钙矾石,使水泥浆体中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 明显减低,进而促进了水泥水化。

尹超男等^[52]利用 DTA 法研究了矿渣(15 wt. %, 20 wt. %, 25 wt. % 和 30 wt. %)对阿利特——硫铝酸钡钙水泥水化硬化过程的影响。从 DTA 曲线上可以得出,在 105~130 °C 的吸热峰是由于钙矾石失去结晶水或者水化硅酸钙脱去层间水产生,475~500 °C 是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解吸热峰,水化 28 d 时,掺有 0% 矿渣的试样比掺有 20% 矿渣的试样

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解吸热峰明显减小,进一步说明到了水化后期,越来越多的矿渣发生二次水化反应,消耗了水泥早期水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,从而促进了水泥水化。

M. Carmen Martín-Sedeño^[53] 采用 DTA-TG 等方法研究了含 60 wt. % C_2S 富铝贝利特硫铝酸盐水泥和含 20 wt. % $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 的贝利特硫铝酸盐水泥及石膏混合复杂熟料的水化过程。试样在 60 °C 条件下干燥,然后以 5 °C/min 的速率升温到 1 250 °C、1 300 °C、1 350 °C。从热分析曲线观察到,100 °C 和 500 °C 条件下由于石膏脱水及高岭土的脱羟基作用失重为 0.8% 和 3.9%,而标准贝利特水泥失重为 0.7% 和 3.8%。800 °C 时大的吸热峰是因碳酸钙的分解作用失重为 27.2%,940 °C 时的吸热峰是由铝相变的转化引起的,1 440 °C 的吸热峰是硅酸二钙转化引起。研究结果表明, β - C_2S 相在富铝贝利特硫铝酸盐水泥中比标准贝利特水泥中反应活性大,含有 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 的贝利特硫铝酸盐水泥反应速度比贝利特水泥反应速度快。

Graziella Bernardo^[54] 采用 DTA-TG 法,实验借助热分析仪,研究硫铝酸钙水泥水化反应过程。实验温度从 20 °C 开始,以 10 °C/min 的速率增加到 1 000 °C,从热分析曲线可以观察到,钙矾石的量在水化达到平衡后迅速增加。在 160~170 °C 和 270~280 °C 吸热峰分别是由于钙矾石和氢氧化铝的存在而产生的。热分析曲线还确定了硫铝酸钙水泥的水化反应主要产物为钙矾石和铝的氢氧化物。

综合以上有关水泥水化热分析动力学的研究资料,可以发现其研究结果主要是为了解决以下问题:① 找到合适的计算公式来计算反应过程中各参数(反应活化能和反应级数)值;② 根据热动力学分析结果进行整合,从而建立与反应体系相融洽的数学模型。

本书利用热分析方法分别对三种常用掺合料粉煤灰、矿渣及硅灰对水泥水化的影响作了深入、系统的分析研究,然后再对结果作数值模拟,最后得出数学模型。

水化模型的建立对胶凝材料的生产及应用有着非常重要的指导作用。以往的水化模型多数是描述普通硅酸盐水泥的水化过程。而掺加了混合材料的水泥体系,水化过程则往往更为复杂^[55]。因此,研究水泥与粉煤灰、硅灰、矿渣及煤矸石等其他矿物的共混体系的水化模型一直是一个难点也是一个热点。

1.2 本书研究目的和主要研究内容

粉煤灰、矿渣、硅灰作为水泥基材料的应用最广泛的工业副产品,其具备火山灰活性或者具备胶凝性,代替部分硅酸盐水泥作为胶凝材料的一部分使用,可明显降低能耗和成本。因其各自不同的活性、形态,由其制备的混凝土水化产物的组成和结构亦不同,对高温下水泥的服役行为影响也随之发生变化。目前来说,相关的研究主要集中在高温下水泥基材料的力学、耐久性以及宏观微观爆裂行为、机理研究,其热分解动力学研究甚少,粉煤灰、矿渣、硅灰等对其影响规律不明。

本书主要针对以上问题,从以下几个角度来研究与水泥水化体系热动力学分析的相关问题:

(1) 粉煤灰水泥浆体水化产物的高温分解动力学分析

粉煤灰对普通硅酸盐水泥水化的影响是多方面的,本质上表现在两者间理化作用所导致的浆体的微观结构、水化产物种类及含量的变化等方面,宏观则体现在水化热、抗压强度、自收缩性、耐久性的变化等方面。通常情况下,粉煤灰以等质量取代,且取代比在 30% 时所

得到的粉煤灰水泥在抗压强度等各方面的综合效果最为理想。因此,单独对粉煤灰掺量为30%的粉煤灰水泥的各项系统的研究应作为一个重点,从而进一步优化粉煤灰水泥的各项性能。粉煤灰水泥水化模型的研究还只在一个初级阶段,其中多为水化动力学方面的数学模型,关于水化产物形成过程中的种类和形态变化的物理模型很少。另外,大部分已有的模型仍有待验证。在此,针对不同粉煤灰掺量不同水化龄期的水泥水化体系进行高温分解动力学分析,从而得出粉煤灰对水化产物生成量的影响规律。

(2) 硅灰/硅酸盐水泥浆体水化产物的高温分解动力学分析

与普通混凝土相比,含有细粒径的硅灰混凝土的主要特点之一是更均匀的微观结构,其火山灰活性更高。在低水胶比时,掺入硅灰,则水泥石中的微结构主要由结晶不良的水化物,形成低孔隙率的更加致密的基质构成。随硅灰含量增加, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 转变为硅酸钙水化物的量增加,也就是说,水泥石中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量随硅灰掺量的增大而降低。剩余的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与不含硅灰的硅酸盐水泥相比,易于形成更细小的晶粒。在普通硅酸盐水泥中掺入硅灰,水化物中 Ca/Si 减小,水化物能与其他离子结合形成,结果使水泥石抗离子侵入和抑制碱—骨料反应的能力提高。同时掺有硅灰的混凝土能使骨料周围充满致密的无定形的C—S—H相,从而使粗料与水泥石之间的界面过渡区得到明显改善。李建权等^[6]研究了含有10%的硅灰对水泥砂浆微观结构的影响,研究发现,水化28d后的试样总孔隙率较不加硅灰的降低了8%。同时硅灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的火山灰反应分布也很均匀,没有集中在界面区域,而主要发生在浆体的毛细结构中,这在很大程度上堵塞了浆体内部的毛细结构,降低了孔隙率,提高了试样硬化后期的强度。在此,针对不同硅灰掺量不同水化龄期的水泥水化体系进行高温分解动力学分析,从而得出硅灰对水化产物生成量的影响规律。

(3) 矿渣水泥浆体水化产物的高温分解动力学分析

在混合胶凝材料的水化过程中,大量研究结果^[58-59]表明矿渣具有水硬特性,其火山灰活性介于粉煤灰和硅灰之间,表现出理想的胶凝性能,矿渣混合水泥的水化比普通硅酸盐水泥的水化复杂得多。生产实践中矿渣水泥往往掺加其他混合材,矿渣水泥的产量和使用范围仅次于普通硅酸盐水泥,并具有较好的耐久性。如果将2种或3种矿渣复合使用,就可能产生复合交互效应,并可能成为改善混凝土综合性能的一条有效的途径。在此,针对不同矿渣掺量不同水化龄期的水泥水化体系进行高温分解动力学分析,从而得出矿渣对水化产物生成量的影响规律。

根据前面所述,水泥水化体系的热动力学分析问题一直是一个待解决的问题与难题。之所以是问题也是难题,因为不仅与所研究的材料性能有关,还可能与计算方法以及材料的配合比、成型、养护、样品制备和测试方法有关。另外一个原因是,由于水泥与矿物掺合料水化后所谓共混体系中水化产物之间的相互影响关系以及微结构的复杂性使得没有找到合适的方法计算动力学参数以及得到合适的数学模型进行表征。

1.3 基本理论

水泥水化产物的热分解其实就是一个脱水、脱 CO_2 过程。采用热分析技术如:差热法(DSC)和热重法(TG)进行分析,再用微积分方法进行处理。用热分析技术获取数据解决化学反应过程动力学问题,已有文献报道^[27]。但目前,矿物的动力学参数还很难查到,国外部