

④

彩色水泥

X射线衍射

水化物

24-31

彩色水泥及其水化物相态的 X 射线分析

秦力川 杨涛

(材料科学与工程系)

TU528.01

摘要 本文通过 X 射线衍射分析对烧成的彩色水泥及其水化物的矿物组成和水化硬化特征进行了分析研究,并运用扫描电镜、红外光谱等多种物理化学分析方法证实 X 射线分析研究的准确性。

关键词 彩色水泥, X 射线衍射分析

中图分类号 TU528.01

1 彩色水泥矿物组成

选定 A 和 B 两种生料配方进行低温(1350 °C~1370 °C)和高温(1450 °C)烧成。烧成的彩色熟料的化学成分、矿物组成计算值见表 1 所示。实验仪器为 D/MAX-3C 全自动 X 射线衍射仪, Cu-K α , 30 kV, 40 mA, 测得的彩色水泥熟料 X 射线衍射谱见图 1。从图中谱线特征峰的 d 值(nm), 可知低温烧成的彩色熟料(AL, BL)的主要矿物组成为硅酸三钙[C₃S(0.276, 0.303, 0.274, 0.218, 0.177, 0.163)]硅酸二钙[C₂S(0.275, 0.278, 0.260, 0.219)], 其次为含氟七铝十二钙[Ca₁₁A₇·CaF₂(0.490, 0.267, 0.245)]和方镁石[MgO(0.210)]以及少量无水硫酸钙[CaSO₄(0.350, 0.285, 0.233)]和过渡相氟硫酸硅钙石[3C₂S·3CS·CaF₂(0.347, 0.282, 0.279, 0.184)], 采用化学萃取(SM 法)对低温熟料进行相分分离, 以进一步考查熟料中非硅酸盐相分的组成情况, 将萃取残渣经 X 射线衍射分析表明(见图 2), 熟料中非硅酸盐相分主要为含氟七铝十二钙和方镁石, 其次含有少量铝酸三钙(C₃A)和无水石膏以及过渡相 3C₂S·3CS·CaF₂, 未发现铁酸盐相分和铬酸盐矿物存在。

表 1 设计彩色熟料的化学成分(%)

生料	配合比例(重量比)				KH	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	CaF ₂	Cr ₂ O ₃
	石灰石	还原渣	白泡石	石膏									
A	126	0	26	4	0.88	22.64	4.94	0.30	64.31	3.51	2.00	1.0	1.0/1.5
B	102	18	20	4	0.90	21.21	5.85	0.34	63.24	4.74	2.00	1.0	1.0/1.5

(着色剂 Cr₂O₃ 在低温烧成时掺加 1.5%, 高温烧成时掺 1.0%)

* 收稿日期: 1994-09-27

秦力川, 男, 1936 年生, 副教授, 重庆建筑大学材料科学与工程系, 630045

高温烧成熟料(AH、BH)中的矿相主要由硅酸三钙组成,其次为硅酸二钙方镁石和铝酸三钙,低温熟料中的 $C_1A_7 \cdot CaF_2$ 和过渡相分的衍射峰消失,说明它们在高温煅烧时已发生分解。

将高温熟料(AH)粉末与液态石蜡混磨至 $2 \mu m$ 左右的粒度,然后涂于 KBr 压片进行红外光谱分析(见图 3),测试结果表明,在波数为 $940 cm^{-1}$ 、 $450 cm^{-1}$ 和 $523 cm^{-1}$ 处显示出硅酸三钙较强的吸收峰,其次为硅酸二钙($999 cm^{-1}$ 、 $515 cm^{-1}$)以及铝酸三钙($745 cm^{-1}$ 、 $820 cm^{-1}$),与 x 射线分析结果相符。

根据 x 射线衍射峰值强度对比,在四种彩色熟料中矿物的相对含量顺序为:硅酸三钙(BH>AH>BL>AL)>方镁石(BH>BL>AL>AH)>铝酸三钙(BH>BL>AH>AL)。

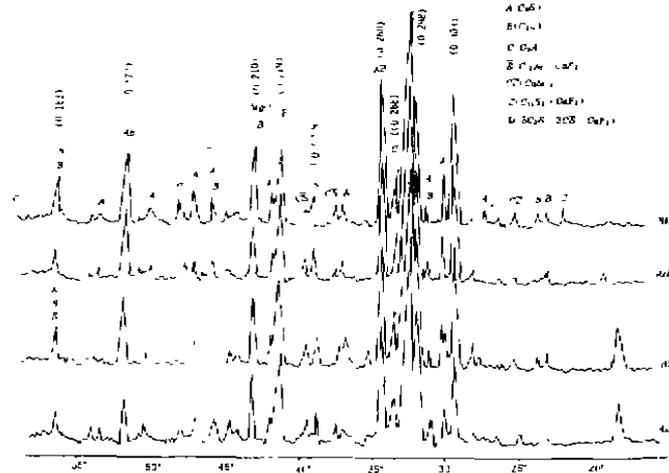


图 1 彩色熟料 x 射线衍射谱

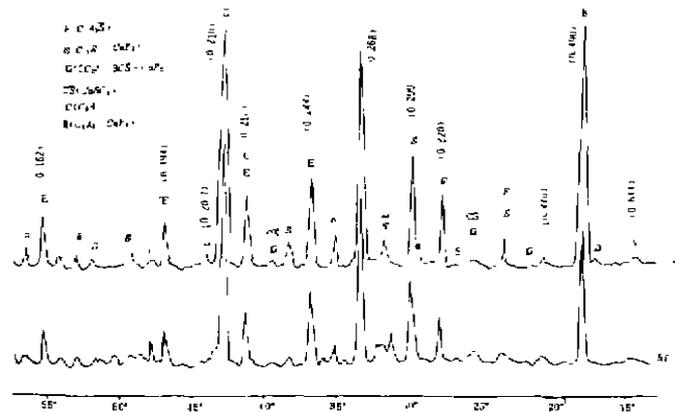


图 2 低温彩色熟料化学萃取 x 射线衍射谱

2 彩色水泥水化产物和微结构

各个龄期彩色水泥试件的 x 射线衍射谱见图 4~7,水化产物的相分组成为:水化羟钙石(CH)、水化硅酸钙凝胶(C-S-H)、水化硫铝酸钙(AFc 和 AFm);未水化相分为方镁石

晶体表面有一组发育的平行解理纹,如图 15、16、18、29 所示;

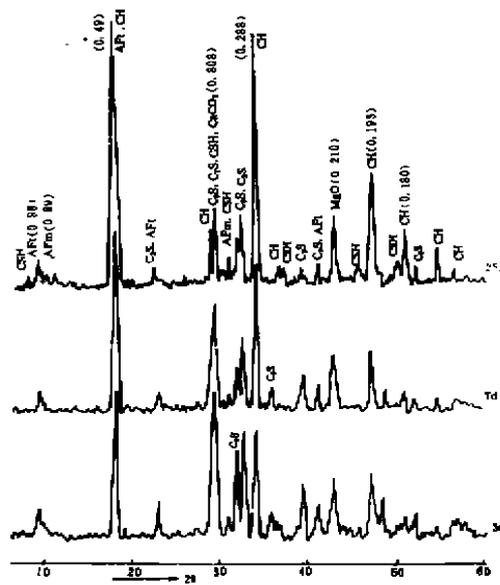


图 6 AH 彩色熟料水泥各龄期浆体的 X 射线衍射图谱

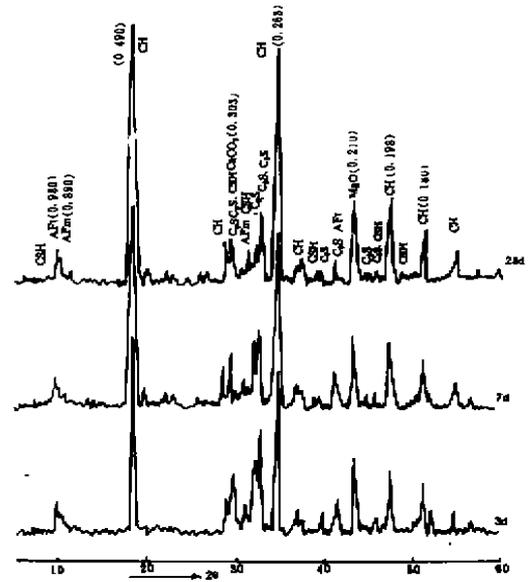


图 7 BH 彩色熟料水泥各龄期浆体的 X 射线衍射图谱

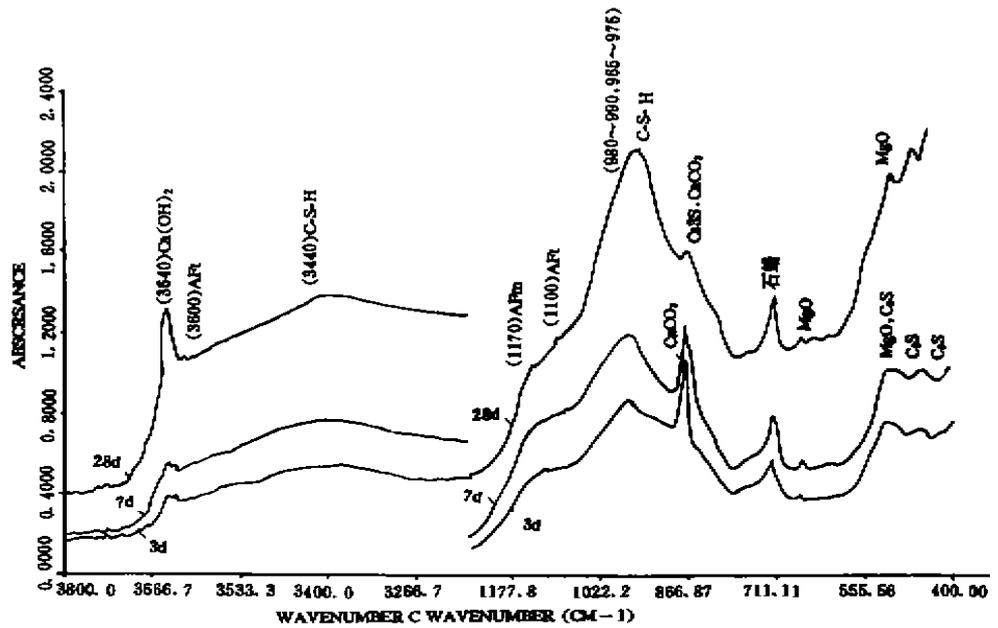


图 8 AH 彩色熟料水泥各龄期浆体红外光谱分析



图 9 AL 水化一天, 六方片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体插在粒状 C-S-H 凝胶中



图 10 BL 水化三天, 扭曲的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 片状晶体在 C-S-H 凝胶中镶嵌

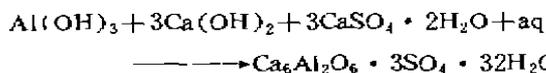
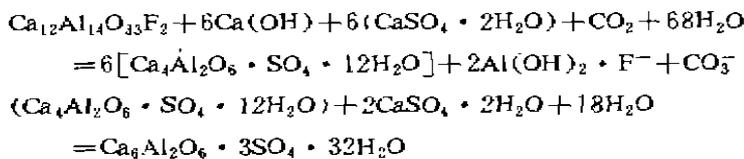


图 11 AL 水化三天, 孔穴中发育良好的六方片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体



图 12 BL 水化三天, 纤维状 C-S-H 凝胶与 AFt 构成树枝网络结构

3) 水化硫铝酸钙 (AFt 相和 AFm 相) 在 X 射线衍射谱上有较明锐的峰形, 其形成于两种途径。在低温型彩色水泥试件中, 由于存在快凝矿物 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ 和 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, 在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和石膏的共存溶液中反应生成, 其反应过程为:



高温型彩色水泥试件中, 由于不存在快凝矿物, 含水硫铝酸盐相则由铝酸三钙 (C_3A) 在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和石膏的共存溶液中反应生成。用扫描电镜观察, 仅可见钙矾石 (AFt 相) 晶体聚集体, 如图 12、13、18 所示, 其中低温型水泥中的钙矾石形如树枝状聚集体与 CHS 凝胶交织在一起, 而高温型水泥中的钙矾石则呈针柱状聚集体与 CSH 凝胶相互交织充填, 构成网络骨

架结构。



图 13 AL 水化 28 天, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体与 C-S-H 凝胶相互交织的紧密结构



图 14 BL 水化 28 天, 絮团状 C-S-H 凝胶



图 15 AH 水化三天, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 片状晶体和未水化熟料颗粒



图 16 BH 水化三天, 片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 插在 C-D-H 凝胶中

3 彩色水泥水化硬化与强度发展

对彩色熟料水泥的实验分析表明,其熟料矿物同普通硅酸盐水泥一样,主要为 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 等,这些矿物水化性能已广为人知。但在低温型彩色水泥中存在着快凝相分 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ 、 $\text{C}_4\text{A}_3 \cdot \bar{\text{S}}$ 取代 C_3A ,水化反应时形成水化硫铝酸盐矿相 AFt 和 AFm,从而获得水泥早强快硬的性质。高温型彩色水泥中的铝酸盐矿物主要含 C_3A 为主的固溶体,在水化过程中不仅早期强度高而且后期强度也高,28 天强度逐渐超过了低温型水泥强度。

从扫描电镜观察可知,低温型彩色水泥的早期强度较高,这主要是早强矿物 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ 、 $\text{C}_4\text{A}_3 \cdot \bar{\text{S}}$ 的快速水化形成 AFt 针柱状聚合物,较早地构成骨架结构并与其它水化物相互充填交织,随着水化的进行,生成的水化物不断填充空隙形成紧密的镶嵌结构,使其后期强度不断增长。高温型彩色水泥中的铝酸盐矿物 C_3A 也具有较快的水化速度,但不如快凝

矿物的水化速度,故其早期强度较低。由于高温型 C_3S 矿物性状得到改善,且固溶程度高、活性大,水化速度比低温型同种矿物快,生成较多的 CSH 凝胶和 $Ca(OH)_2$ 水化物充填空隙,使 28 天龄期后的水泥强度逐渐赶上和超过了低温型彩色水泥强度。

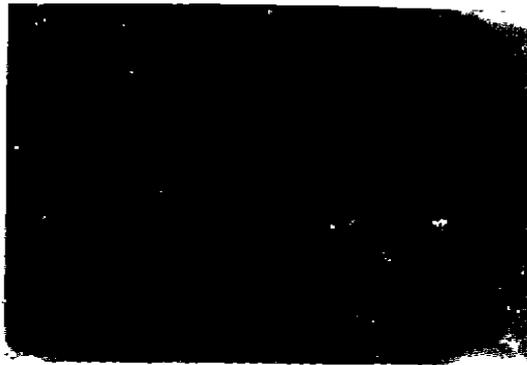


图 17 AH 水化三天,针柱状钙矾石晶体
与纤维状 C-S-H 凝胶



图 18 BH 水化三天,纤维状
C-S-H 凝胶



图 19 AH 水化 90 天,发育良好
 $Ca(OH)_2$ 结晶聚集体与
C-S-H 凝胶紧密嵌结



图 20 BH90 天,致密水泥
石结构中的 C-S-H 凝胶
氢钙石、方解石晶体

4 结 论

1) 采用 x 射线衍射分析鉴定彩色水泥及其水化物的矿物组成及其相态变化是一种快速可靠的研究方法。它可以准确地揭示低温和高温烧成的彩色水泥及其水化物中各种矿相组成及相态变化的动力学特性,揭示出不同的相分对水泥水化硬化和强度发展的贡献;

2) 在相同的实验条件和环境氛围下,采用 x 射线衍射分析能定性测定彩色水泥及其水化物矿物组分的百分含量,揭示出各种相分在不同龄期结晶转化的速率及其对微结构和

强度发展的内在联系；

3) 对某些结晶度差的凝胶态相分及含量很少的组分,其 x 射线衍射峰值不明显,常被其它谱线或环境噪声所干扰而不易区别开;准确地鉴定这些成分必须借助于电子显微分析、红外光谱分析等分析方法进行综合研究测定,才能弥补 x 射线衍射分析的不足。

参 考 文 献

- 1 刘宝元·李秀英·高温 x 射线衍射法研究低温烧成熟料中的过渡相·硅酸盐学报,1981,12
- 2 彩色熟料水泥·第六届国际水泥化学会议论文集《水泥及其性能》,中国建筑工业出版社,1980
- 3 J. A. Imbachi. Assessment of the role of chromium in Portland cement. Ceramic Bulletin, 1975, 54(5): 19
- 4 李浩旋,杨家智·煅烧温度对掺复合矿化剂水泥熟料岩相构造及 A 矿固溶程度的影响·硅酸盐学报, 1986, 3
- 5 T. Sakura, T. Seto A. Yoshinaga. The effect of minor components on the early hydraulic activity of major phases of portland cement clinker. The 5th international symp. chem. cement, Tokyo. 1968, 1
- 6 丁国刚·发展钢渣白水泥的可行性·新型建筑材料, 1988, 7

(编辑:姚国安)

THE X—RAY DIFFRACTION ANALYSIS FOR COLOURED CEMENT AND ITS HYDRATE MINERAL

Qin Lichuan Yang Tao

(Dept. of Material Science and Engineering)

ABSTRACT This paper studies the mineral composition, mineral phase transformation mechanism and properties of hydration and hardening of the coloured cement by using x-ray diffraction analysis and the x-ray diffraction analysis reliability is checked by using scanning electron microscopy and infrared spectral analysis and other physical and chemical analysis methods.

KEY WORDS coloured cement, x-ray diffraction analysis