

文章编号: 1000-324X(2003)01-0136-07

钙矾石的结构变异对膨胀水泥膨胀性的影响

杨久俊^{1,2}, 海 然¹, 吴科如²

(1. 郑州大学材料工程学院, 郑州 450052; 2. 同济大学混凝土材料国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 通过 DTA, X 射线衍射分析和 SEM 观察及与膨胀率和强度的对比分析, 给出了钙矾石稳定存在和结构变异的温度范围及其对砂浆膨胀和强度的影响. 结果表明, (1) 在干热条件下钙矾石在 87~150°C 之间发生快速脱水, 结构极度扭曲失去晶体特征, 但结构并不崩潰分解, 遇水后即可恢复. 100°C 以下的湿热条件下, 钙矾石可生成和稳定存在; (2) 尽管 100°C 以下的干燥条件膨胀水泥混凝土的强度不降低, 但膨胀会完全丧失, 甚至产生负膨胀. 故膨胀水泥和自应力水泥不宜在 70°C 以上的干燥环境和干-湿交替的环境中使用.

关 键 词: 钙矾石; 结构稳定性; 膨胀水泥; 膨胀性

中图分类号: TQ 172 **文献标识码:** A

1 引言

钙矾石是绝大多数补偿收缩水泥、膨胀水泥和自应力水泥的主要膨胀源. 它之所以会产生膨胀, 是因为在其形成过程中结合和吸附了 31~32 个水分子, 其中点阵牢固结合水 6 个, 配位水 26 个, 这使得钙矾石的固相体积增大 125% 左右. 同时, 又由于其在水硬化过程中的结晶压力^[1]和吸水肿胀^[2]变形在约束条件下转化为水泥石的自压应力而使水泥石结构具有较好的抗拉变形能力. 但是, 钙矾石的结合水、吸附水量却会随着环境温度、湿度的变化而变化, 引起水泥膨胀值或自应力值的损失或丧失, 从而失去膨胀水泥或自应力水泥的工程价值. 因此, 弄清钙矾石在湿、热条件下的结构变异对膨胀水泥膨胀性的影响有着重要的意义. 历年来, 已有不少学者就此进行过研究^[3~7], 但认识很不统一, 本文旨在对钙矾石在湿热环境下结构变异性研究的基础上, 探讨钙矾石的结构变异对膨胀水泥的膨胀性及强度的影响, 以求弄清膨胀水泥混凝土的有效应用范围.

2 试验与结果分析

2.1 原料

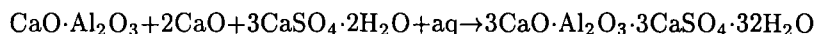
化学纯 α - Al_2O_3 , 石灰 (CaO) 和二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量约 98%), 细度均为 300m²/kg 左右; 硅酸盐水泥 (32.5 级), 硅酸盐膨胀水泥 (硅酸盐熟料: 二水石膏: 高铝水泥 = 76:12:12, 质量比), 标准石英砂.

2.2 试样制备

收稿日期: 2002-03-21, 收到修改稿日期: 2002-04-26

作者简介: 杨久俊 (1955-), 男, 博士研究生, 教授. E-mail: yangjjun@zzu.edu.cn

钙矾石制备: 按 1:1 的摩尔比将 Al_2O_3 和 CaO 混合均匀并在 1200°C 烧结使反应完全 (矿物主要为 CA), 研磨后与 CaO 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合加水常温下反应 120h, 即得所需要的钙矾石样品, 该反应满足下列方程:



砂浆试样制备: 硅酸盐水泥和硅酸盐膨胀水泥与石英砂及水按 1:2.5:0.44 的比例 (质量比) 混合振动成型 $40\text{mm} \times 40\text{mm} \times 160\text{mm}$ 的水泥砂浆 (M) 和约束 (CM) 与非约束 (FM) 条件下的膨胀水泥砂浆试件, 标准养护 24h 后测量其脱模长度 (L_0), 然后放入 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 水中养护到 28 天后在 70 、 100 、 150°C 的温度下干燥 4h, 对于在 150°C 下干燥的试件又有部分被放入水中养护 7 天, 同时测量各龄期和各种干燥温度下的长度变化和强度。

2.3 钙矾石在湿热环境中变异性的测试与分析

2.3.1 钙矾石的脱水失重

用 TG-DTA 仪测得钙矾石随着温度的升高其脱水失重情况 (如图 1 所示)。图中差热曲线 (DTA) 表明, 钙矾石在 87°C 开始明显吸热, 到 135°C 时出现最大峰值, 并在 157°C 时出现吸热小台阶, 此后呈平滑走势。与此对应的失重曲线 (TG) 表明, 87°C 以前失重率为 9%, 即失去 6 个水分子; 到 135°C 失重率迅速增到 33%, 共失去 21~22 个水分子; 到 225°C 失重率达到 37.3%, 共失去 26 个水分子。除了点阵结合水以外, 其它的水全部脱去。点阵结合水在 225°C 以后缓慢失去, 到 700°C 左右成为无水矿物。

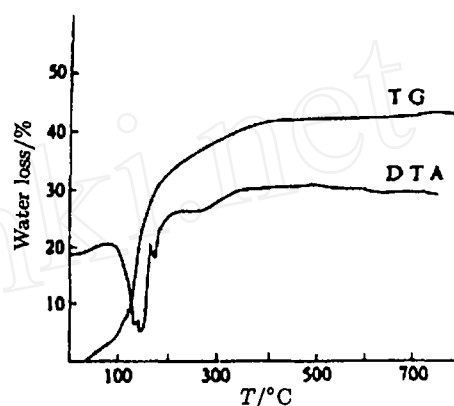


图 1 钙矾石差热失重曲线

Fig. 1 DTA-TG curves of ettringite

钙矾石在不同的湿热条件下的 X 射线衍射分析: 图 2、3 分别为在干热和湿热条件下处理的钙矾石在 D/MAX-3B 型 X 射线仪上得到的图谱。图 2 中曲线 1 是用 2.2 节中的方法制备的钙矾石 (E) 在室温下的衍射谱, 谱中出现的二水石膏 (S_1) 是为保证钙矾石稳定生成而在制备时加入的微过量石膏。曲线 2 与曲线 1 基本一致说明在 85°C 时钙矾石结构是稳定的, 经过 88 、 102°C 干燥处理后, 钙矾石衍射线 3、4 与曲线 1 相比发生明显变化, 钙矾石特征峰消失, 基底加宽。经过 130 、 180°C 干燥后, 曲线 5、6 的基底进一步加宽, 二水石膏转变为半水石膏 (S_2); 经过 270°C 干燥后, 钙矾石谱线 7 中出现了 Al_2O_3 (A) 胶体 (d 值为 0.865 , 0.719 , 0.424 , 0.357nm) 和活性 CaO (C) (d 值为 0.333 , 0.300 , 0.228 , 0.191nm), 半水石膏转变为无水型半水石膏 (S_3); 经 700°C 干燥后, 钙矾石衍射线又发生明显变化, 基底变窄, Al_2O_3 和 CaO 峰加强, 无水半水石膏转变为硬石膏 (S_4)。图 3 曲线 2 为钙矾石在 100°C 蒸汽中处理 1h 的 X 射线衍射谱, 与曲线 1 基本相同, 说明在蒸汽中钙矾石在 100°C 时结构稳定, 而不像在干热过程中 87°C 就失水变形, 但经 150°C 压蒸后如曲线 3 所示, 钙矾石特征峰消失, 类同于图 2 曲线 5; 经 150°C 蒸压和 700°C 干燥的钙矾石在常温加水后, 钙矾石的衍射峰均得到良好恢复, 如曲线 4、5 所示。

2.3.2 钙矾石的形貌观察

合成钙矾石和硅酸盐膨胀水泥中钙矾石形貌 SEM 观察结果如图 4 所示。图 4(a), (b) 分

别为室温和 150°C 干燥后的钙矾石粉末的形貌. 尽管钙矾石结成粒团, 但两种温度下晶体外形差异显著. 图 4(a) 上呈晶柱状结构, 4(b) 上却为无定型结构. 图 4(c), (d) 分别为硅酸

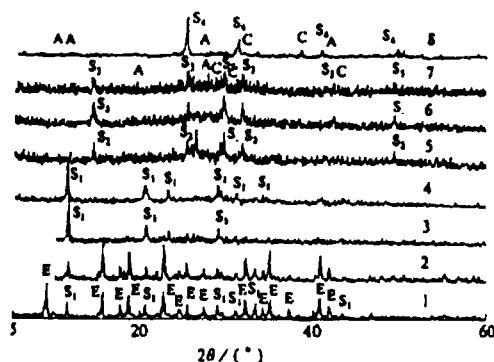


图 2 不同温度下干热处理的钙矾石 X 射线图谱

Fig. 2 XRD patterns of ettringite drying-treated at different temperatures

1. 20°C; 2. 85°C; 3. 88°C; 4. 102°C; 5. 130°C; 6. 180°C; 7. 270°C; 8. 700°C;

C: CaO; E: Ettringite; S₁: CaSO₄·2H₂O; S₂: CaSO₄·0.5H₂O; S₃: anhydrous semi-hydrated gypsum; S₄: anhedritite

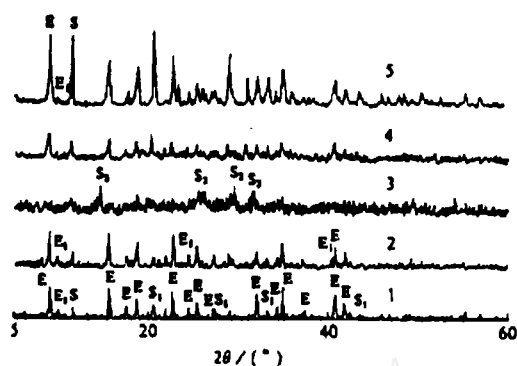


图 3 湿热处理下的钙矾石 X 射线图谱

Fig. 3 XRD patterns of hydrothermally treated ettringite

1. Hydrated at room temperature; 2. Hydrated in saturated vapor at 100°C; 3. Treated in saturated vapor at 150°C; 4. Treated in saturated vapor at 150°C and then hydrated at room temperature; 5. Dried at 700°C and then hydrated at room temperature

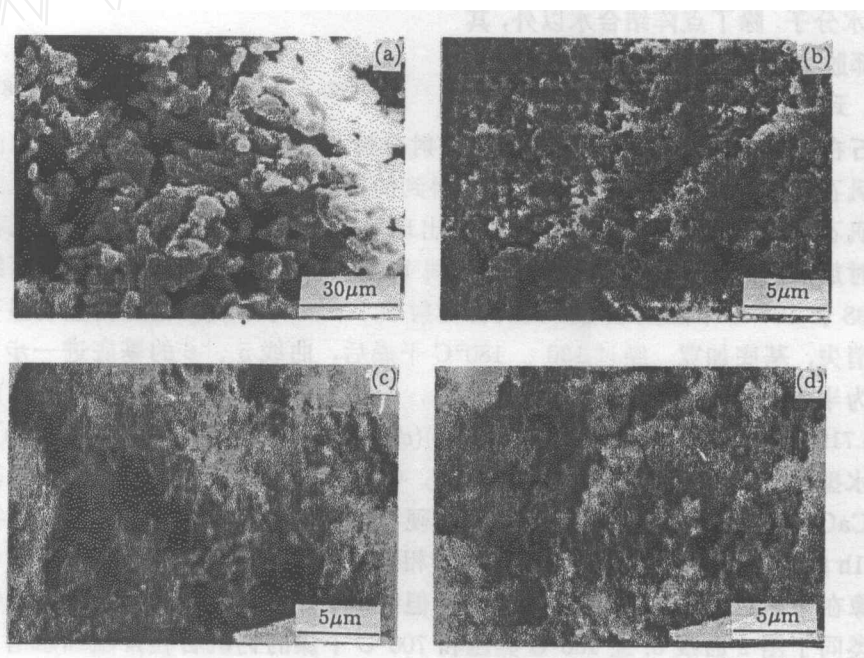


图 4 不同条件下的钙矾石 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphologies of ettringite under different conditions

(a) Synthetic ettringite powder; (b) Ettringite powder dried at 150°C; (c) Cement paste; (d) Cement paste dried at 150°C

盐膨胀水泥石中钙矾石经室温和 150°C 干燥处理的形貌, 两者也有明显差异, 室温下水泥石中的钙矾石针棒状结构布满视野, 而 150°C 干燥的水泥石表面的钙矾石因脱水收缩扭曲而看不到针棒状结构, 呈现雾状的胶样结构。

2.3.3 石膏含量对钙矾石稳定性的影响

图 5 为不同石膏掺量下 14 天时的合成钙矾石 (E) 的 X 射线图谱。其中曲线 1 为 $C_3A/CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 摩尔比为 1:3.5 所配制的产物曲线, 可见 14 天后仍有二水石膏存在; 曲线 2 为摩尔比为 $C_3A/CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 1:2.5

所配制的产物曲线, 可见此时已有少量的 $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (A) 生成而没有 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (S_1) 的衍射峰存在。在膨胀水泥的配制中, 由于铝酸盐矿物 (CA、 C_3A) 既作为膨胀组分, 又作为强度组分, 其含量要超出将石膏全部生成钙矾石所需要的量。这就预示着在水泥水化的后期, 部分钙矾石会转化为单硫矿物 $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (Afm)。

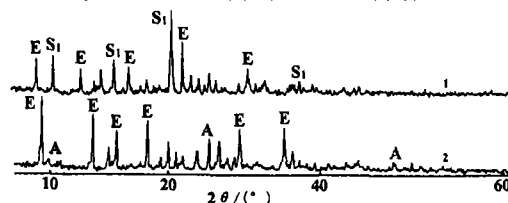


图 5 不同石膏掺量合成钙矾石 X 射线图谱

Fig. 5 XRD patterns of synthetic ettringite with different gypsum content

A: Afm; E: Ettringite; S_1 : $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

2.4 膨胀水泥砂浆膨胀性变化测试

以脱模时间试件长度为 L_0 , 分别测出自由膨胀 (FM)、限制膨胀 (CM) 和普通砂浆 (M) 在 3, 7, 10, 14, 28d 及各干燥温度下的长度 L_i 。按照膨胀率 (ϵ) = $(L_i - L_0)/150$ 计算得其变化结果如表 1 所示。其中 150mm 是砂浆试件的有效长度。表 1 所示膨胀率说明, 水泥砂浆试件水化后呈收缩趋势。膨胀水泥砂浆无论是在自由还是在约束条件下, 均有适量膨胀, 但在干热条件下均快速回缩, 甚至产生负膨胀, 且再放入水中也无法恢复其膨胀值。14 天后的膨胀率下降是因为钙矾石与水化铝酸钙反应, 转化为单硫矿物所致。但自由膨胀试件经干燥后呈明显的负膨胀; 约束条件下的膨胀水泥砂浆试件由于钢筋的约束作用, 其水养条件下的膨胀和干燥条件下的收缩均很小, 而且所有试件均未发现膨胀或收缩裂纹。这里需要说明的是, 所有试件的脱模时间均为成型后 24h, 因此 24h 内的膨胀或收缩均未测出, 故水泥砂浆的收缩和膨胀水泥砂浆的膨胀实际值均会略大于表 1 所示值。

表 1 砂浆膨胀率

Table 1 Expansion rate of the mortar ($\times 10^{-3}$)

	3d	7d	10d	14d	28d	70°C	100°C	150°C	Cured 7d after 150°C
						drying	drying	drying	drying
M	-0.16	-0.20	-0.20	-0.20	-0.20	-0.33	-0.44	-0.62	-0.42
FM	2.11	4.64	4.66	4.91	1.2	0.27	-0.43	-3.86	-0.30
CM	0.05	0.07	0.08	0.08	0.03	0.01	-0.04	-0.05	0.01

2.5 砂浆强度的测试

水泥砂浆和膨胀水泥砂浆的强度随着龄期和干燥条件的变化如表 2 所示。

其中膨胀试件和非膨胀试件的抗压强度均表现出相同的变化规律, 即随着自由水与吸附水的脱去而提高, 150°C 干燥再放入水中养护后明显下降; 而抗折强度有着不同的变化

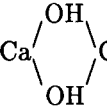
规律, 膨胀试件经 100°C 干燥后抗折强度有所下降.

表 2 砂浆强度的变化
Table 2 Strength of the mortar

	Team	3d	28d	70°C drying	100°C drying	150°C drying	7d after 150°C drying
FM	Bending/MPa	4.6	7.8	7.8	7.0	7.1	6.8
	Compression/MPa	16.9	26.5	26.8	27.3	29.6	21.7
M	Bending/MPa	6.3	8.3	9.0	9.9	10.5	9.1
	Compression/MPa	24.5	45.2	48.2	55.1	60.8	46.5

3 钙矾石的结构变异及其与膨胀率关系的讨论

3.1 钙矾石结构变异讨论

钙矾石的基本结构单元为 $\{\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH}_6)\cdot 12\text{H}_2\text{O}]\}^{3+}$, 属三方晶系, 呈柱状结构. 它是由 $[\text{Al}(\text{OH}_6)^{3-}]$ 八面体链组成, 其周围与三个钙多面体 ($\text{Ca}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 结合, 柱状单元可重复的距离为 1.07nm, 钙矾石的基本单元是沿 c 轴具有两倍的柱状结构, 平行 c 轴存在四个沟槽, 其中三个沟槽含有 SO_4^{2-} , 一个沟槽含有两个结晶水, 所以钙矾石的结构式可表述为 $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH}_6)]_2\cdot 24\text{H}_2\text{O}\}\cdot 3\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}^{[8]}$. 因其结合水的结合状态不同就会有不同的脱水温度, 根据图 1 所示, 85°C 以前缓慢脱水, 在每个钙多面体脱去一个水分子之前, 不影响晶体的稳定性, 如图 2 曲线 2 所示. 一旦每个钙多面体脱去一个水分子后, 再继续脱水 (87°C 以后), 剩余水分子与钙离子吸引力增加而缩变扭曲, 使钙矾石特征峰消失, 如图 2 曲线 3 所示. 从 87~159°C, 钙多面体中的配位水全部脱去, 至 220°C 沟槽中的两个紧密结合水也脱去. 自此以分子形态存在的水全部脱去, 这一阶段钙矾石一直无明显的衍射峰. 从 220~700°C 以 OH-形式结合的水也缓慢失去, 钙矾石发生进一步收缩, 由原来的 Al-OH-Al 和  面网脱水变为 Al-O-Al 和 Ca-O-Ca 面网, 所以 X 射线衍射谱中出现逐渐增强的 Al_2O_3 和 CaO 的衍射峰, 如图 2 曲线 6、7 所示. 但这里的 Al_2O_3 和 CaO 是与原料中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaO 颗粒的细度和活性是不同的.

钙矾石在 87°C 时干燥失去 6 个配位水后, X 射线衍射峰突然消失, 但是到温度为 180°C 以前配位水的相继失去又未形成新的物相衍射峰, 图 4(b)、(d) 中虽不见规则的钙矾石柱状晶体, 但图 4(b) 中钙矾石粒团并未发生崩溃散乱, 且图 3 曲线 2 在 100°C 饱和蒸汽下处理钙矾石晶体衍射峰稳定存在, 图 3 曲线 4 钙矾石经 150°C 干燥后遇水有立即恢复其晶体特征等事实, 说明钙矾石脱去吸附水和配位水后, 质点间作用力的重新分布, 晶体发生了扭曲收缩生成一种介稳的准有序结构, 而不是像文献 [3,4] 中所说的钙矾石发生崩溃分解. 在这种介稳的准有序结构中原有的点阵结构虽没有大的移动调整, 但是晶格和晶面都严重扭曲. 因而使 X 射线衍射峰呈无定形结构的谱线, 电镜下观察, 晶体也失去原有的规则外形. 一旦当水分子进入晶格, 这种准有序的扭曲结构立即吸水恢复其原有形态.

3.2 钙矾石的结构变异对水泥膨胀性的影响讨论

膨胀水泥水硬化过程产生的膨胀主要来自钙矾石吸附水和结合水, 因此钙矾石的干燥脱水势必对膨胀率产生决定性的影响. 由图 1 知, 钙矾石从 45°C 开始缓慢脱水到 87°C 脱去 6 个吸附水, 到 138°C 脱去 21~22 个结晶水, 失重达 37.3%, 结合表 1, 膨胀值到 14 天龄期达最大值, 14 天到 28 天由于水泥中铝离子的富裕, 水化铝酸盐与钙矾石反应, 一部分钙矾石转化为单硫矿物而产生部分回缩; 在 70°C 烘干由于钙矾石的脱水和水泥石中的毛细水的失去, 使膨胀率有大幅度下降. 但还有残余膨胀, 干燥温度达 100°C 时, 由于钙矾石的快速脱水, 其负膨胀量已与非膨胀水泥砂浆相当. 由于钙矾石为高结合水矿物, 当干燥温度达到 150°C 时, 因绝大部分吸附水的丧失时膨胀砂浆的负膨胀已远超过低钙矾石含量的非膨胀水泥砂浆, 尽管非膨胀水泥砂浆自水硬化开始就一直是负膨胀. 这说明若要保证膨胀水泥的膨胀性能, 只能在常温润湿的环境中使用. 表 1 中 150°C 干燥的膨胀砂浆试件在放入水中后, 又有正的膨胀出现. 而非膨胀水泥砂浆只是负膨胀稍有减少的现象也说明钙矾石干燥失水后, 遇水确实可以再度吸水恢复其晶体结构. 但由于水泥石干燥收缩的不完全可逆性^[8], 其膨胀值无法恢复到干燥前的程度. 这提示我们在干燥环境或干湿交替的环境中使用膨胀水泥, 尤其是自应力水泥必须考虑到膨胀率的大量丧失及其不可恢复性. 但仅仅对用于补偿收缩的防裂工程来说, 使用膨胀水泥还是可以满足要求的. 表 1 中对于限制膨胀组 (CM), 由于钢筋 (配筋率 1.2% vol.) 的限制作用, 其膨胀量及干燥收缩量均较少, 但是数值说明, 经 100°C 以上干燥后, 限制膨胀试件已产生了部分收缩拉应力, 但并未超过水泥砂浆的抗拉应力, 试样观察也未发现收缩裂纹.

3.3 钙矾石的结构变异对水泥砂浆强度的影响分析

从表 2 可知, 在 100°C 以前膨胀试件中钙矾石脱水过程对强度几乎没有负面影响, 尤其抗压强度干燥到 150°C 时还有所提高, 与非膨胀试件的情况一致. 但干燥到 100°C 以后抗折强度有所下降, 与非膨胀试件相比, 钙矾石脱水的确有不利影响, 但下降程度有限. 也可以证明在 150°C 以前干燥, 钙矾石晶体并未崩溃分解. 有限干燥温度内的脱水使强度的提高说明适量毛细水和适量吸附水的蒸发, 增加了水化产物之间的分子引力, 与 Whittmann^[9]减少了水分子的拆开压力的观点一致. 150°C 干燥后再放入水中养护引起了强度的下降也是同样的道理. 由于水分子的润滑减摩效应, 抗压强度下降更为明显.

4 结论

1. 在干热条件下, 钙矾石从常温到 700°C 呈现连续的脱水过程, 最快的脱水温度为 87~150°C, 吸热峰值为 135°C 左右. 脱去 6 个水分子后, 钙矾石晶体发生扭曲收缩变形, 但并未崩溃分解. 遇水后即可恢复其晶体结构.
2. 在 100°C 以下蒸养, 膨胀水泥混凝土中钙矾石可生成和稳定存在. 但以钙矾石为膨胀源的自应力水泥和膨胀水泥混凝土的稳定使用温度不宜高于 87°C.
3. 干燥高温环境膨胀水泥混凝土的膨胀率会大量损失, 甚至产生比非膨胀水泥混凝土更大的负膨胀. 尽管 100°C 以下干燥对强度没有不利影响, 但是已失去了膨胀性能, 且再度水化膨胀值恢复有限. 因此膨胀水泥、自应力水泥不应在 70°C 以上的干热环境及干湿热交替环境中使用.

参考文献

- [1] Scrivener K L, Taylor H F W. *Advanced Cement Research*, 1993, 5 (17): 139-146.
- [2] Mehta P K. *Cement and Concrete Research*, 1982, 12 (1): 121-122.
- [3] UchiKawa H, Uchida S. *Cement and Concrete Research*, 1974, 4 (5): 821-825.
- [4] Odler I, Abdul-maula S. *Cement and Concrete Research*, 1984, 14 (1): 134-137.
- [5] Deng Min, Tang Mingshu. *Cement and Concrete Research*, 1994, 24 (1): 119-123.
- [6] Škvara F, Ševčík V. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29: 713-717.
- [7] Odler I, Chen Y. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25 (4): 853-862.
- [8] 胶凝材料编写组. 胶凝材料学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980. 105.
- [9] Wittmann F M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1973, 56: 409-415.

Effect of Ettringite Structural Transformation on Expansive Behavior of Expansion Cement

YANG Jiu-Jun^{1,2}, HAI Ran¹, WU Ke-Ru²

(1. School of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. State Key Lab of Concrete Research, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The temperature range of the stable existing and structural transformation of ettringite were studied by DTA, XRD and SEM. The effect of ettringite structural transformation on expansive behavior of expansion cement was found. The result indicates: (1) Under dry condition, the ettringite dehydrates quickly between 87°C and 150°C, the structure distortion makes it extremely lose the crystal characteristic, but it does not decompose and it can be recovered in water. The ettringite can be synthesized and stable existing, under hydrothermal condition below 100°C. (2) under the dry condition below 100°C, the expansion cement concrete strength does not decrease but its expansive behavior can be lost even negative expansion produced, so expansion cement and self-stress cement are not suitable under the dry condition of over 70°C or under the dry and wet alternate conditions.

Key words ettringite; structural stability; expansion cement; expansive behavior