

溶胶-凝胶法合成 β - C_2S 的早期水化

冯秀平

(淮海大学土木工程学院, 江苏南京 210098)

摘要 利用溶胶-凝胶技术合成了一种新型的活性 β - C_2S , 并采用扫描电镜和固体核磁共振分析等方法对其早期水化进行了研究. 发现 材料水化活性很高, 水化 1 d 时, 出现了棒状或管状的 I 型 C-S-H 结构, 但其阴离子聚合状态未发生变化, 水化 3 d、7 d 时, 以网络状的 II 型 C-S-H 为主, 体系中出现了二聚态的硅酸根. 水化 28 d 时, II 型 C-S-H 粒子继续长大, 在某些微区出现了尺寸较大的 I 型 C-S-H 及由其叠合而成的花朵状 C-S-H, 二聚态硅酸根的数量进一步增多, 体系的微观结构更加致密.

关键词 溶胶-凝胶技术; β - C_2S ; 早期水化

中图分类号 : TQ172.1

文献标识码 : A

文章编号 : 1000-1980(2000)03-0082-04

β - C_2S 作为硅酸盐水泥的一个主要矿物成分, 具有形成温度低、水化热小、后期强度较高等优点, 近年来, 已有众多学者致力于研制低温合成贝利特水泥, 尤其是进行活性 β - C_2S 的合成及水化性能的研究^[1~4]. 较有代表性的是钟白茜等^[5]提出的水热合成法和 T. NAGIRA 等人^[6]提出的金属盐水解法. 两种方法都在较低的温度制得了活性 β - C_2S , 其水化速度及强度发展都较传统 β - C_2S 快. 但两种方法都有一定的缺陷, 或是所合成的 β - C_2S 早期强度较小, 或是所采用的原料成本较高. 本文作者尝试用一些成本较低的原料, 采用溶胶-凝胶法合成了一种高活性的 β - C_2S , 在此所报道的是对其早期水化的初步研究结果.

1 原料及实验方法

原料分钙质和硅质两种, 以化学纯 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 作为钙的来源, 以工业用硅溶胶作为硅的来源, 将两种原料按 $CaO/SiO_2 = 2$ (摩尔比) 的配比进行混合后, 在 333 K 经磁力搅拌 6 h, 得到溶胶, 取出, 在室温陈化 2 d, 再在 333 K 下烘干, 得到干凝胶. 在 873 K 灼烧 4 h 后, 测定 f -CaO 含量, 控制其值小于 1.0%. 经 XRD 检验证实合成试样为 β - C_2S . 将合成的 β - C_2S 磨至通过 45 μm 筛后, 在 280 MPa 成型压力、0.16 水固比下压制成 $\varnothing 12.7 mm \times 5 \sim 8 mm$ 圆柱体试块. 将试块置于 293 K 水中分别养护至 1 d、3 d、7 d、28 d, 取出, 用无水乙醇终止水化. 部分试块磨细成粉末, 在 343 K 烘干 2 h 后, 放入干燥器中, 进行核磁共振 (NMR) 测试; 另一部分试块浸泡于无水乙醇中, 留作观察显微结构.

材料的早期水化速度通过测定水化放热速度来反映, 测试仪器为 Micro calorie meter 204d2 微量传导量热仪 (日本产), 测试周期为 72 h, 走纸速度为 1 cm/h.

^{29}Si 的固体核磁共振 (NMR) 谱采用 Bruker MSL 300 超导核磁共振波谱仪测定. 用 CPMAS 法, 观测频率为 53.67 MHz, 1H 照射频率 270 MHz, 脉冲宽度 6 μs , 样品旋转速度 4 kHz, 射频场强度 44 kHz, 射频激发角度 30°, 重复采样时间 5 s, 以四甲基硅烷 (TMS) 为标准化合物, 以 Q8M8 为参照样, 其相对于 TMS 的化学位移为 -12.35×10^{-6} .

在观察显微结构时, 对取出的试样再次进行破碎, 使其露出新鲜断面, 在断面部分直接喷涂导电层, 进行观察分析. 实验仪器为 KYKY-1000B 型扫描电子显微镜.

2 结果及讨论

2.1 水化前后试样的显微结构

图 1 是水化前及水化不同龄期试样的显微结构. 从图 1(a) 水化前粉末材料的显微结构可看到, 在水化

前,材料的颗粒细小,有的小于 $1\mu\text{m}$,形状较规整,表现出明显的晶体特征;同时还可看出,在某些区域的颗粒团聚现象较严重,颗粒与颗粒之间相互嵌套,一些看似较大的团块实际上也是由极小的颗粒团聚而成,而且在这些大的团块上还粘附着许多的小颗粒.这表明水化前的粉末材料具有较大的活性比表面,因而水化活性较高,遇水可迅速反应.图 2 是这种材料的水化热曲线.在这条曲线上共出现了两个放热峰.第 1 个峰出现在加水后的 $1\sim 2\text{min}$ 内,放热速度达 $753\text{J}/(\text{g}\cdot\text{h})$,第 2 个放热峰出现在加水后的 18h ,放热速度为 $20.1\text{J}/(\text{g}\cdot\text{h})$,而在传统 β -C₂S 的水化热曲线上要水化很多天才能看到第 2 个放热峰,有时甚至看不到这个放热峰.说明按这种溶胶-凝胶方法所合成的 β -C₂S 水化活性确实很高.将这种粉末材料成型,在 373K 蒸养 1d 后,测得其抗折强度为 15.6MPa ,而在相同条件下,传统 β -C₂S 的强度仅为 6.2MPa .

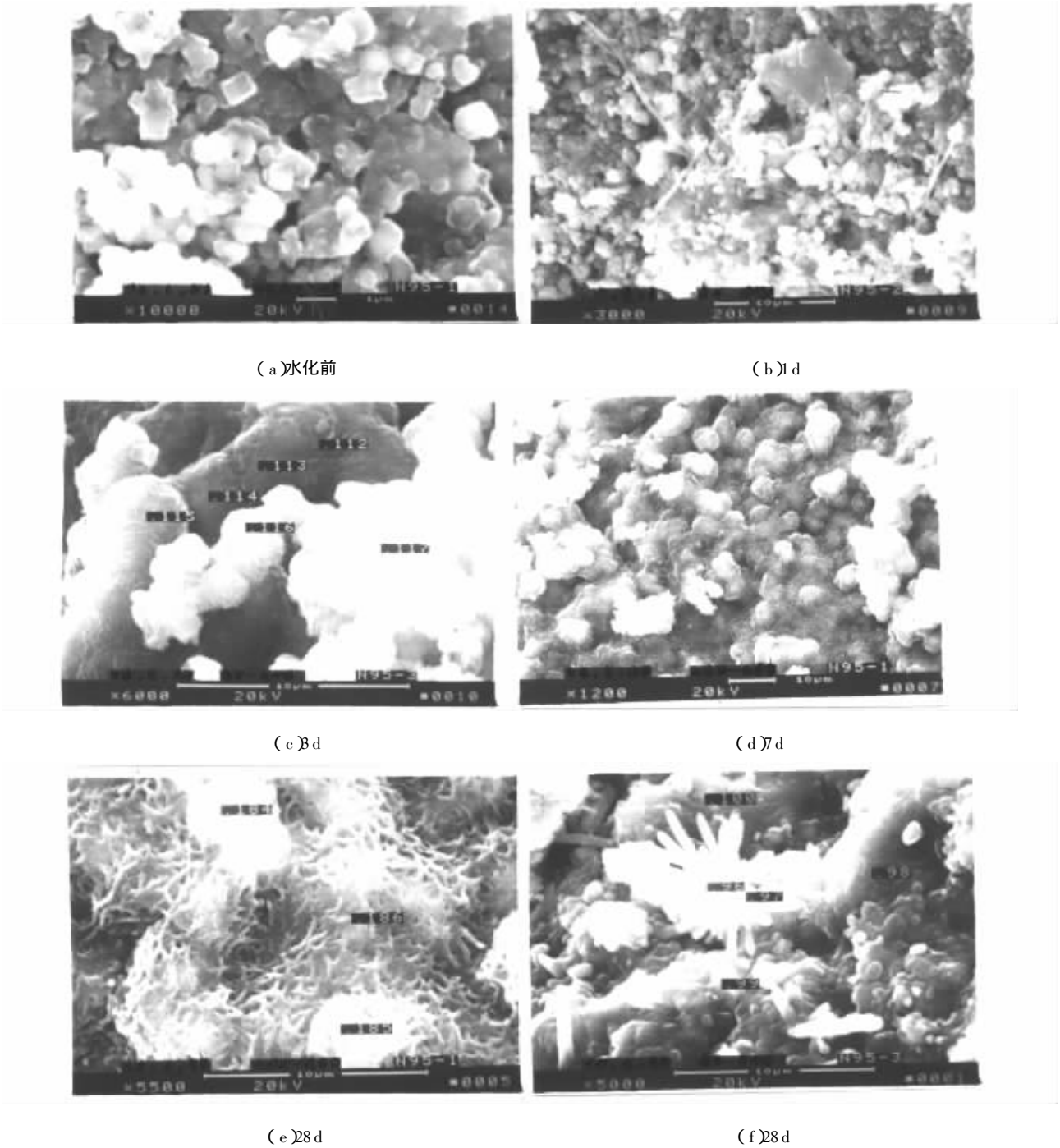


图 1 试样水化前后的显微结构

Fig.1 Microstrcture of samples before and after hydration

图 1(b)是水化 1 d 试样的显微结构,体系中出现了棒状或管状的 I 型 C-S-H 凝胶,长短不一,有的较短,仅几微米,有的却长达近 20 μm 而传统的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 在水化 1 d 时较难看到如此长的水化产物.图 1(c)是水化 3 d 试样的显微结构,在颗粒表面覆盖了一层薄薄的类似 II 型 C-S-H 凝胶的互连网状物,实际上这层网是由 1 d 的水化产物形成的,随着那些棒状或管状 C-S-H 的尺寸增大和数量增多,粒子间开始出现交叉和连接,并在交结点相互生长,从而形成连续的三维空间网,使体系成为一个整体.图 1(d)是水化 7 d 试样的显微结构,与水化 3 d 相比,网的厚度有所增加,组成网的每个棒或管的尺寸增大,呈现出明显的 II 型 C-S-H 凝胶特征.图 1(e)(f)是水化 28 d 试样的显微结构,从图 1(e)可看出未水化颗粒的尺寸明显减小,并出现了较多层相互叠合的 II 型 C-S-H 网络,有些甚至已深入到体系结构的内部;但在图 1(f)所代表的微区中,却出现了单个棒状或管状的 I 型 C-S-H 及花朵状的 C-S-H 结构,花朵状的结构其实也是由单个棒状或管状发展而成.与图 1(b)的结构相比,这些棒或管状粒子的直径明显增大,显得粗壮一些.由此可见:在水化 28 d 试样的结构中,既有棒状或管状的 I 型 C-S-H,又有网络状 II 型 C-S-H,同时还有花朵状的 C-S-H,这三种不同形态的 C-S-H 共存.

2.2 水化前后试样的²⁹Si-NMR 谱图分析

图 3 是水化前及水化不同龄期试样的²⁹Si-NMR 谱图.水化前的试样在 -70×10^{-6} 处有一个很强很尖锐的吸收峰,对应于 Q^0 (即 $[\text{SiO}_4]^{4-}$) 结构.表明此时体系中的 Si 绝大部分是以单体形式存在的.根据有关文献报道,在 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 结构中的 Si 就是以这种单体形式存在的.

与水化前的试样相比,水化后试样的谱图较为复杂.水化 1 d 时,谱图的变化不大,仍只有一个很尖锐的与 Q^0 对应的共振吸收峰,3 d 时除一个尖锐的 Q^0 吸收峰外,还出现了一个很弱的 Q^1 吸收峰,7 d 时与 Q^0 相对应的吸收峰没有变化,而与 Q^1 相对应的吸收峰有所增强;至水化 28 d 时,仍看不出 Q^0 吸收峰的变化,但 Q^1 吸收峰的强度增加,并且在 Q^1 附近出现了一个小的与之相毗邻的吸收峰,仍属于 Q^1 的范畴.图 4 是有关文献报道的按常规方法合成的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 水化不同龄期的²⁹Si-NMR 谱图.在水化 20 d 时谱图中仍只有 Q^0 吸收峰,水化 40 d 时开始出现了很弱的 Q^1 吸收峰,至水化 100 d 时,也出现了两个相毗邻的 Q^1 共振吸收峰.而按照溶胶-凝胶技术合成的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 在水化 28 d 时就有较强的 Q^1 峰存在,说明按溶胶-凝胶技术合成的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 水化活性高,水化后很快就出现了二聚的硅酸阴离子 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{4-}$.

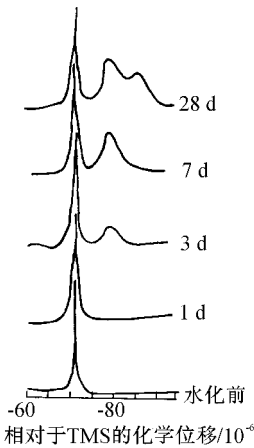


图 3 水化前及水化不同龄期试样的²⁹Si-NMR 谱图

Fig.3 ²⁹Si-NMR spectra of samples before and after hydration

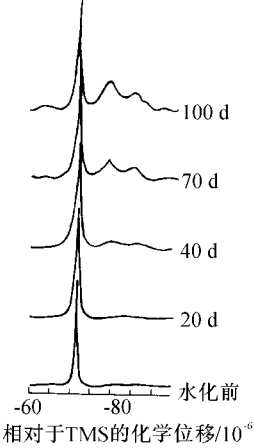


图 4 传统 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 水化不同龄期的²⁹Si-NMR 谱图^[3]

Fig.4 ²⁹Si-NMR spectra of normal $\beta\text{-C}_2\text{S}$ samples with different ages of hydration

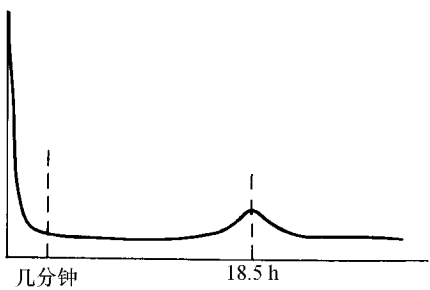


图 2 材料的水化放热曲线

Fig.2 Heat-releasing curve of hydrating material

2.3 β -C₂S 水化活性高的原因

上述各种实验结果证实 ,用溶胶-凝胶法合成的 β -C₂S 的水化活性明显高于普通 β -C₂S. 究其原因 ,主要是由于在该体系多组分溶胶的形成过程中 ,溶胶的高度分散性和高度均匀性 ,提高了两种原料间的反应活性 ;此外 ,在低的烧成温度下 ,所获得的 β -C₂S 粉体颗粒细小 ,比表面积很大 ,水化活性得到大幅度提高 .

3 结 论

- a. 按溶胶-凝胶法合成的新型 β -C₂S 水化活性很高 .这种合成方法是一种有前景的材料制备方法 .
- b. 材料水化 1 d 时 ,体系中以 I 型 C-S-H 为主 ,其阴离子以单聚体状态存在 ,随水化进行 ,逐渐出现了网络状的 II 型 C-S-H 和二聚态的硅酸根 ,且数量逐渐增多 .

参考文献 :

[1] Engelhardt G ,Michel D. High-resonance solid-state NMR of silicates and zeolite[M]. New York :John Wiley & Sons ,1987. 149 ~ 158 .
[2] Cong Xiaodong ,Kirkpatrick R J. 17O and ²⁹Si NMR study of hydration and the structure of calcium silicate hydrates[J]. CCR ,1988 ,18 (5) :789 ~ 796 .
[3] Tong Yuye ,Du Hong ,Fei Lun. Comparison between the hydration processes of tri-calcium silicate and beta-dicalcium silicate[J]. CCR ,1991 ,21(4) :509 ~ 515 .
[4] Iler R K. The chemistry of SiO₂[M]. New York :John Wiley & Sons ,1979. 463 ~ 486 .
[5] 钟白茜 ,杨南如 .活性 β -C₂S 的水化[J]. 南京化工大学学报 ,1987 (2) :1 ~ 10 .
[6] Nagira T ,Adair J H. Alkoxide derived calcium silicate chemically bonded ceramics[A]. In :Roy D M ,eds. Proceeding of the MRS international meeting on advanced material[C]. New York :D M Roy ,1988. 13 :255 ~ 262 .

Early Hydration of β -C₂S Synthesized by Sol-gel Technique

FENG Xiu-ping

(College of Civil Engineering ,Hohai Univ . ,Nanjing 210098 ,China)

Abstract :The early hydration of β -C₂S derived from sol-gel processing is studied by ²⁹Si-NMR and SEM analysis. Results show that β -C₂S is highly hydraulic ,after hydration of 1 d ,there appears some type-I C-S-H ,without change in the degree of anion polymerization. In case of hydration of 3 d and 7 d ,most hydration products are net type-II C-S-H ,with some polymerized silicate anions [Si₂O₇]⁴⁻ . During hydration of 28 d ,type-II C-S-H particles become larger and there exist also some type-I C-S-H and flower-like C-S-H with more [Si₂O₇]⁴⁻ ,the microstructure of this system becoming denser .

Key words :sol-gel technique ; β -dicalcium silicate ;early hydration