

水热条件对硅酸盐水泥的水化及其干缩性能的影响

蔡安兰

(盐城工学院 材料工程学院, 江苏 盐城 224051)

摘要:通过强度试验、干缩测定、MIP、TG-DSC、NMR 分析,研究了不同水热条件下硅酸盐水泥的早期(3 d)水化及其干缩性能。结果表明:约2 d时间的水养护温度由20℃提高到60℃,水泥的早期(3 d)水化程度显著提高,C-S-H凝胶数量显著增多,同时C-S-H凝胶的硅酸盐聚合度提高,C-S-H的表面积减小,致密度提高;水泥的3 d强度显著提高,但28 d强度明显下降;水泥的干缩显著减小。养护温度提高减小干缩的原因是由于干燥前C-S-H凝胶的化学结构等发生变化而使水泥的不可逆干缩显著减小。

关键词:硅酸盐水泥;水化;干缩;水热条件;机理

中图分类号:TQ172 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2009)04-0009-04

水化温度对硬化后的水泥浆体的结构和组成有重要的影响^[1-3],而水泥石的结构和组成又直接影响水泥基材料的干缩^[4-9]。干缩是导致水泥基材料产生裂缝的主要原因之一。长期以来,水泥及混凝土工作者做了大量的关于水泥石及水泥基材料的干燥收缩影响因素、机理及收缩补偿问题研究,以期减小水泥基材料的收缩,提高水泥基材料的抗裂性能,从而提高其耐久性。

水泥的水化硬化过程是一个强烈的放热过程,会使结构内部温度比表面温度高得多,尽管目前广泛使用矿物掺合料可以减小放热速度,然而,在炎热的季节,对于大体积混凝土来说,内部温度很容易达到或超过60℃。本试验研究了在20℃和60℃两种水温养护2 d条件下,硅酸盐水泥的水化性能及干缩性能,以期对实际生产条件的控制及干缩机理的了解有一定的指导意义。

1 实验

1.1 原料

水泥为江南小野田水泥有限公司生产的P·II 52.5 R 硅酸盐水泥,水泥中SO₃含量为2.05%,水泥的密度与比表面积分别为3.13 g/cm³、368

m²/kg,砂子采用ISO标准砂。

1.2 方法

1.2.1 水热条件控制

无论是强度试验、干缩试验或其它测试,水热条件控制是指试件按标准方法成型后置于标准条件下养护24 h拆模(或不拆模)后约2 d时间的水养护温度,分别为20℃(标准养护)和60℃,其它时间的养护或操作则继续按标准方法进行。

1.2.2 水泥强度、干缩的测定

水泥强度按照GB/T17671-1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》进行,养护条件在水热条件控制的时段除外。

干缩试验除砂浆的组成采用ISO强度试验方法所用组成外,其余都按照JC/T603-1995《水泥胶砂干缩试验方法》进行。干燥养护57 d后再置于20℃水中湿胀。计算各龄期的干缩率,绘制干燥曲线与湿胀曲线。

1.2.3 水化3 d水泥砂浆孔径分布测定

将干缩实验砂浆成型为1.414 cm × 1.414 cm × 1.414 cm的小试块。养护24 h后拆模,然后放入水热条件下养护2 d。将试样切成3-5 mm左右的小颗粒,用无水乙醇终止水化,真空干

收稿日期:2009-09-10

基金项目:江苏省生态环境材料重点实验室重点学科建设开放基金项目(XKY2006020),江苏省高校自然科学研究指导性计划项目(06KJD430195)

作者简介:蔡安兰(1965-),女,江苏阜宁人,教授,博士,主要研究方向为无机非金属材料、水泥化学混凝土材料。

燥(在 100 - 160 mmHg 下抽空 4 - 6h)后用美国 QUANTACHROME 公司的 PM-60-GT-3 型压汞仪测定水泥砂浆水化 3 d 后(干燥初期)的孔径分布。

1.2.4 TG-DSC 和 NMR 测试

(1) 试样制备

将各试样水泥以 0.5 的水灰比调成净浆,置于试管中,密封,水热养护 3 d。将试样终止水化、研细,在 60 °C 下烘 6 h,进行化学结合水、TG-DSC 和 NMR 测试以及干燥条件下干燥养护后进行 NMR 测试。

(2) TG-DSC、NMR 测试

①TG-DSC 综合热分析

采用 NETZSCH STA 449C 综合热分析仪,升温速度 10 °C/min。

②NMR 测试

用瑞士 BRUKER 公司 AV400(SB)核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)仪进行 ^{29}Si 测试,采用 CP/MAS 固体探头及 4 mm, 15 kHz 的 CP/MAS 转子。

2 结果与讨论

2.1 水热条件对水泥强度的影响

表 1 为水热条件对水泥强度的影响。

表 1 不同的水热条件下水泥的强度/MPa
Table 1 Strength of cement pastes in different hydrothermal conditions

水热条件	抗压强度		抗拉强度	
	3 d	28 d	3 d	28 d
20 °C	29.0	60.4	6.2	9.8
60 °C	38.4	51.6	8.5	9.4

从表 1 可以看出,试件脱膜后水养护温度对硅酸盐水泥强度有很大影响。

2.2 对水泥早期水化性能影响

(1) TG-DSC 测定结果分析

图 1 为不同的水热条件下,硅酸盐水泥早期(3 d)水化的 TG-DSC 图。图中 90 °C - 105 °C 为 C-S-H 凝胶的脱水吸热谷(包括吸附结合水、层间水及结构水),而 60 °C 水养护的试样,则在 154 °C 处有明显的 Aft 的脱水吸热谷,440 °C 与 672 °C 分别为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及碳酸钙的分解吸热谷。从 TG-DSC 所得的结果可以看出,水养护温度提高大大加快了水泥早期的水化速度,生成了更多的水化产物。

(2) 水泥石的孔径分布

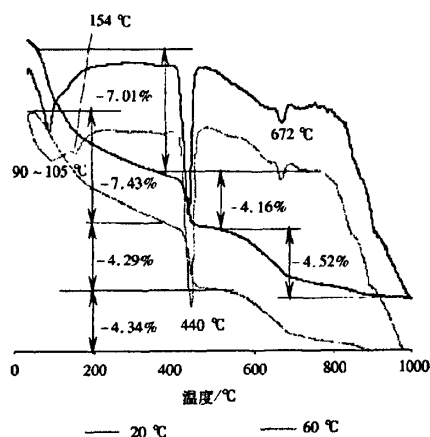


图 1 试样经不同水温养护 3 d 的 TG-DSC 曲线
Fig. 1 TG-DSC curves for samples hydrated at different temperature for 3 days

压汞法测得的水泥砂浆在两种水热条件下水化 3 d(干燥前)的孔结构分布结果如表 2 所示。

表 2 水泥砂浆水化 3 d 的孔径分布
Table 2 Pore size distributions for hydrated cement mortars at 3 days

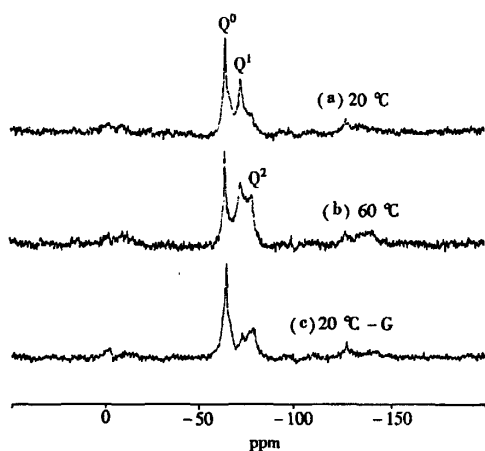
水热条件	孔径范围/nm Vol. %				
	≤200	100 ~ 200	30 ~ 100	10 ~ 30	≤10
20 °C	65.74	16.70	32.54	10.83	5.65
60 °C	61.74	10.80	25.88	13.21	11.84

从表 2 可以看出,水泥砂浆中孔径 ≤ 200 nm 的孔,60 °C 水养护样小于 20 °C 水养护样;即养护温度升高有使孔径粗化的趋势(大于 200 nm 的孔体积增加);但在小孔处(孔径 ≤ 30 nm 的孔体积),60 °C 水养护样大于 20 °C 水养护样,尤其是孔径 ≤ 10 nm 的凝胶孔的孔体积,60 °C 养护样是 20 °C 养护样的 2.09 倍,也表明养护温度提高,水泥早期水化速度提高,C-S-H 凝胶数量增多,浆体致密度提高。

(3) NMR 分析

由于 NMR 谱线对于化学环境的敏感性使具有不同硅氧聚合度结构中的 ^{29}Si 具有不同的化学位移,而固体高分辨率 NMR 又使得能够分辨出这种差异,因而 ^{29}Si MAS-NMR 在研究和确定无机硅酸盐类中 Si-O 结构方面十分有效和可靠。在各种聚合态中硅的结构与化学位移 δ 之间有一定的关系,随化学位移值增大,硅氧聚合度提高^[10-11]。

图 2 为硅酸盐水泥在不同条件下 ^{29}Si NMR



(a)、(b)分别为20℃和60℃水化3 d;
(c)为20℃水化3 d后于20℃,50%RH下干燥80 d

图2 硅酸盐水泥在不同条件下的 ^{29}Si NMR谱

Fig.2 ^{29}Si NMR spectra of Portland cement at different condition for 3 days

谱,其中(a)和(b)分别为20℃和60℃两种水热条件下水化3 d的 ^{29}Si MAS-NMR谱,而(c)为20℃水化3 d后于20℃,50%RH下干燥80 d后的 ^{29}Si MAS-NMR谱。

从图2中可以看出,在20℃和60℃水养护条件下水化3 d时在 Q^1 位置均有峰出现,表示无论高、低温养护,水化3 d时水化产物均发生了硅氧聚合反应,但20℃水养护的没有出现 Q^2 ,而60℃水养护的则出现了 Q^2 ,表明水养护温度提高使得水化产物C-S-H凝胶的硅氧聚合度提高。也就是说水化产物中Si的有序性提高,致密度提高。因而,水化产物的表面积减小,表面能下降。

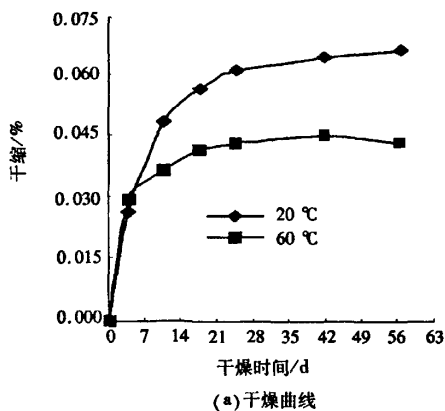
2.3 水热条件对水泥干缩的影响及其机理

图3为干燥前以不同的水温(20℃和60℃)养护的硅酸盐水泥砂浆的干缩曲线,其中图(a)为干燥收缩曲线,图(b)湿胀曲线;表3为干缩及湿胀计算结果(可逆、不可逆、总干缩)。

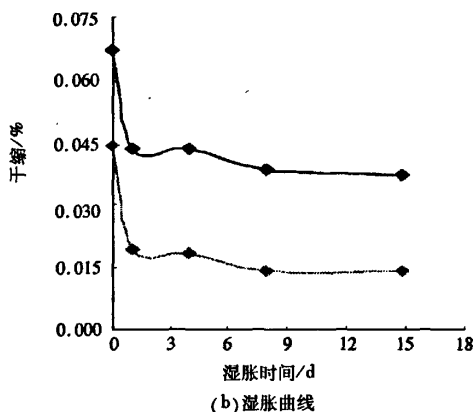
表3 硅酸盐水泥干燥前经不同水温养护后的干缩值
Table 3 Drying shrinkage values of Portland cement mortars cured in different conditions before drying

水热条件	干缩 / %		
	总干缩	不可逆干缩	可逆干缩
20℃	0.064	0.038	0.026
60℃	0.044	0.014	0.030

从图3和表3可以看出,干燥前水养护温度从20℃升高到60℃,硅酸盐水泥砂浆的总干缩



(a)干燥曲线



(b)湿胀曲线

图3 水泥的干缩曲线

Fig.3 Drying shrinkage curves for Portland cement mortars dried at 50% RH

显著减小,且主要是不可逆干缩显著减小,而可逆干缩则变化不大(略有增加)。

水泥基材料的干缩主要是由水泥浆体的干缩引起的。硬化后的水泥浆体(水泥石)是一非均质的多相体系,由未水化水泥颗粒、C-S-H凝胶、结晶水化物、孔隙和存在于各种孔隙中以及吸附于胶体表面的水等组成,其中的未水化水泥颗粒、结晶水化物包括 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 AFt 为抑制收缩相,而小孔(孔径小于200 nm)及C-S-H凝胶在干燥时发生收缩。因而在干燥前(水化3 d)水泥石的结构和组成(主要指孔结构、水化产物的组成和数量、C-S-H的化学结构等)直接影响水泥浆体干缩的大小。

如果在相同的水化条件下,那么在干燥前C-S-H的化学结构影响基本可忽略,而影响干缩的大小的因素则主要是干燥前水泥水化程度,即水化产物C-S-H的相对数量越大,或者说已水

化的凝胶材料量占总的胶凝材料量越大,水泥浆体的干缩就越大^[12-13]。而如果光从水泥的 3 d 强度、TG-DSC、孔径分布结果来看,应该是 60 ℃ 水养护的水泥的干缩比 20 ℃ 水养护的干缩率大,但结果却刚好相反,这里水化产物 C-S-H 凝胶的结构因素非常重要。水泥水化产物 C-S-H 凝胶是一不稳定产物,随时间延长将进行重“结晶”、聚合,使 C-S-H 的表面积减小,致密度提高,这两个过程是一个从高自由焓向低自由焓转变的不可逆过程,升高温度加速这一过程。实际上,图 2(c)表明在干燥过程中水化产物 C-S-H 凝胶的化学结构发生了变化,其中的硅氧聚合度由低聚合度向高聚合度转变(标准条件下水化 3 d 的水泥置于干燥条件下 80 d 后,其中的 Q^1 基本消失转变成 Q^2)。C-S-H 凝胶的硅酸盐聚合度提高,表面积减小,致密度提高,则不可逆干缩减小。提高水养护温度使 C-S-H 凝胶的这种结构转变在干燥前大部分都已发生,所以不可逆干

缩显著变小。

3 结论

水泥试件成型 24 h 后约 2 d 时间的水热条件对硅酸盐水泥的强度、水泥浆体的结构、组成及其干缩性能有重要的影响。

(1) 水养护温度由 20 ℃ 提高到 60 ℃,水泥 3 d 强度显著提高,抗压强度和抗折强度分别提高了 32.41% 和 37.10%;但 28 d 强度却明显降低,抗压强度降低了 14.57%。

(2) 将水养护温度从 20 ℃ 提高到 60 ℃,水泥的早期(3 d)水化程度显著提高,C-S-H 凝胶数量显著增多,同时 C-S-H 凝胶的硅酸盐聚合度提高,C-S-H 的表面积减小,致密度提高。

(3) 水养护温度从 20 ℃ 升高到 60 ℃,硅酸盐水泥砂浆的干缩显著减小。其原因主要是干燥前 C-S-H 凝胶的化学结构等发生变化而使不可逆干缩显著减小。

参考文献:

- [1] 沈威,黄文熙,闵盘荣. 水泥工艺学[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,2006.
- [2] Xiandong Cong, James Kirkpatrick R. Effects of the Temperature and Relative Humidity on the Structure of C-S-H gel[J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(6): 1 237-1 245.
- [3] Hirlujac J, Wu Z Q, Young J F. Silicate Polymerization During the Hydration of Alite[J]. Cement and Concrete Research, 1983, 13(6): 877-886.
- [4] Thomas J, Jennings H M. Effect of heat treatment on the pore structure and drying shrinkage behavior of hydrated cement paste[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2002, 85(9): 2 293-2 298.
- [5] Neubauer C M, Bergstorm T B, Sujata K, et al. Drying shrinkage of cement paste as measured in an environmental scanning electron microscope and comparison with microstructure models[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32: 6 415-6 427.
- [6] Maria C Garci Juenger, Hamlin M Jennings. Examining the relationship between the microstructure of calcium silicate hydrate and drying shrinkage of cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32: 289-296.
- [7] Parrott L J. Basic creep, drying creep and shrinkage of a mature cement paste after a heat cycle[J]. Cement and Concrete Research, 1977, 7(5): 597-604.
- [8] Frank Colins, Sanjayan J G. Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30: 1 401-1 406.
- [9] 蔡安兰, 黄颖星, 严生, 等. 水泥石的结构、组成与干缩性能的关系[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(4): 574-577, 584.
- [10] 戴伟文, 童捷, 费伦, 等. VTES 对 C3S 水化过程影响的机理研究[J]. 硅酸盐学报, 1990, 18(6): 547-550.
- [11] 杨南如, 岳文海. 无机非金属材料图谱手册[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000.
- [12] 蔡安兰, 严生. 水泥基体参数对水泥砂浆干缩性能的影响[J]. 水泥工程, 2004(6): 16-18.
- [13] 蔡安兰, 严生, 许仲梓, 等. 高 C3S 水泥系统的力学性能及干缩性能[J]. 水泥, 2005(7): 5-7.

(下转第 43 页)

设置较为简单的密码。其次就是在作验证是,服务器采用时间戳作为验证方法,这就要求验证的双方服务器的时钟需要同步,但在规模较大的网络中时钟不同步是时有发生,所有这样影响了验证的正确性。

5 结束语

Kerberos 协议自诞生以来已得到广泛的应

用,增强了网络通信的安全,但是 Kerberos 协议本身存在缺陷,本文利用 NuSMV 提供的模块化和分层描述的特点,为 Kerberos 协议建立了 NuSMV 模型,从认证性和保密性两个方面对 Kerberos 认证系统进行了安全性的验证,认为该协议不满足安全性。

参考文献:

- [1] Panti M, Spalazzi L, Tacconi S. Using the NuSMV Model Checker to verify the Kerberos Protocol, Istituto di Informatica [M]. Via Brecece Bianche; University of Ancona, 2001.
- [2] 古天龙, 蔡国勇. 网络协议的形式化分析与设计[M]. 北京: 电子工业出版社, 2003: 84 - 120.
- [3] Kerberos RFC 1510[EB/OL]. <http://www.freessoft.org/CIE/RFC/1510/1.htm>.
- [4] 张红旗, 车天伟, 李娜. Kerberos 身份认证协议分析及改进[J]. 计算机应用, 2002(12): 24 - 28.
- [5] 李毅, 王道平. Kerberos 原理及应用[J]. 应用技术, 2004(3): 36 - 41.
- [6] 刘峰, 李周军, 李梦军, 等. 基于 SMV 的安全协议模型检测[J]. 计算机工程与科学, 2004(11): 27 - 32.

Form Analysis of Kerberos Protocol and NuSMV Verification

ZHANG Chun-yong

(School of Information Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: NuSMV is a symbolic model verification tool based on computation tree logic. The Kerberos authentication protocol was analysed, and the finite state model was set up. The non - security of Kerberos protocol exists which was verifying from security property, authentication and liveness using NuSMV.

Keywords: symbolic model checking; Computation tree logic CTL; NuSMV; Kerberos protocol

(责任编辑: 张英健; 校对: 沈建新)

(上接第 12 页)

Effect of Hydrothermal Conditions on the Hydration and Drying Shrinkage of Portland Cement

CAI An-lan

(School of Materials Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: In different hydrothermal conditions, the hydration and drying shrinkage properties of Portland cement were studied by measuring strength and drying shrinkage (including reversible portion and irreversible portion), and by using MIP, TG - DSC, NMR analysis. Results show that approximately 2 d time water curing, increasing the temperature (from 20 °C to 60 °C), increases the early (3 d) degree of hydration, the quantity of C - S - H gel, the degree of polymerization of hydrated silicates, the density of cement paste, the 3 d strength of Portland cement, and decreases remarkably 28 d strength and drying shrinkage. The reason that 60 curing has lower drying shrinkage is due to the chemical structure changes of C - S - H gel before drying which decreasing remarkably the irreversible shrinkage.

Keywords: Portland cement; hydration; drying shrinkage; hydrothermal condition; mechanism

(责任编辑: 范大和; 校对: 沈建新)