

## 应用高分辨(MaxRes)TGA 测定部分含水的 Portland(卜特兰)水泥体系

原作: Dr. Jordi Payá, Dr. María Victoria Borrachero and Dr. José Monzó, Grupo de Investigación en Química de los Materiales (GIQUIMA), Departamento de Ingeniería de la Construcción, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, E- 46071 Valencia (España)

### 一、引言

在水泥化学中,为了简便采用以下符号:**A**代表  $Al_2O_3$ , **C**代表  $CaO$ , **H**代表  $H_2O$ , **S**代表  $SO_2$ ,  $\bar{S}$ 代表  $SO_3$ 。譬如,三钙铝酸盐  $3CaO \cdot Al_2O_3$  为**C3A**,石膏  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  为  $C\bar{S}H_2$ 。

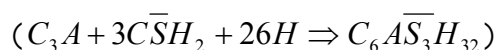
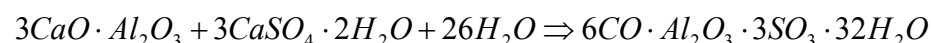
将水加入Portland水泥引发固化反应,使整体结合在一起。Portland水泥的水合反应生成不同的水合物,是一个非常复杂的过程:

- Portland水泥含有各种各样的以不同速率吸收结晶水的成分。
- 有许多不同的水合物生成,有些是不能作化学计量的。
- 水合物的结晶度低。

在水与Portland水泥混合后的最初几个小时内,**C3A**与生成的一些不同的钙铝水合物发生快速反应:

- $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  (**C3AH6**)
- $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$  (**C2AH8**)
- $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$  (**C4AH19**)

在水相(溶解的石膏)中存在的钙和硫使**C3A**水合生成钙矾石( $C_6\bar{A}S_3H_{32}$ ):



同时从**C3S**生成少量的胶态的硅酸钙(CSH)。



由于CSH、钙矾石和二水硫酸钙的分解温度靠得很近,所以对上述水合反应阶段的热重曲线的解释比较困难。

采用梅特勒-托利多TGA/SDTA进行热重测试。应用根据失重变化自动调节升温速率的软件选项(高分辨MaxRes)来改善失水过程的分离。

### 二、样品制备

Portland水泥和水的标准混合物在20°C下放置4小时。在此阶段,通过添加丙酮防止结晶水的进一步吸收。然后在室温下真空除去该溶剂。制备的粉末储存在氮气中以防止与水汽和二氧化碳接触。

### 三、在开口坩埚中的TG测试

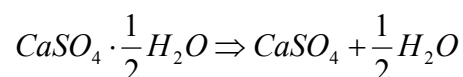
坩埚: 70 $\mu$ l氧化铝

升温速率: 20K/min

温度范围: 35-250 $^{\circ}$ C

气氛: 75ml/min氮气

在开口坩埚中, 由样品释出的任何可挥发成分自由离开坩埚。由图1可见两个失重台阶。第一个在温度范围80 $^{\circ}$ C到140 $^{\circ}$ C, 是由于钙矾石和CSH的失水。第二个在140 $^{\circ}$ C到200 $^{\circ}$ C, 是由于从石膏失去结晶水, 此反应实际上应该为两步:



在开口坩埚中, 显然不能将上述两个台阶清楚地分开。

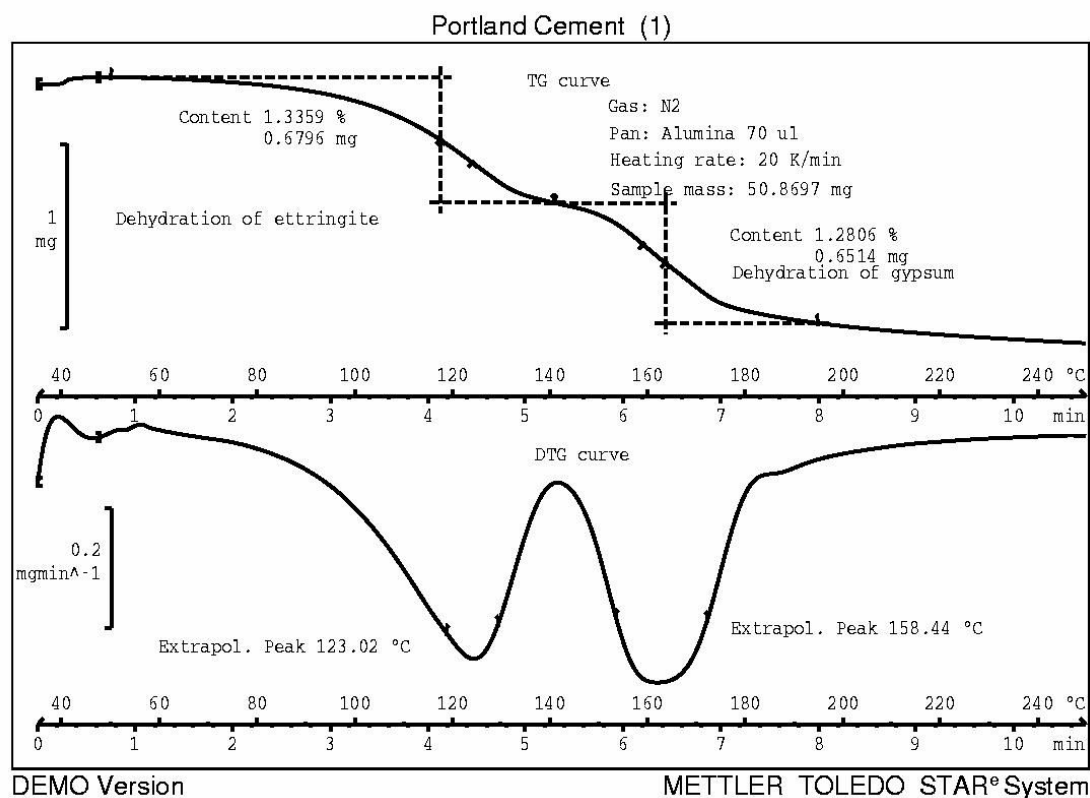


图1: 经4小时水合反应的Portland水泥样品在开口坩埚中测试的TG和DTG曲线

#### 四、在半自生气氛中测试以改善分辨率

坩埚：100 $\mu$ l铝，加盖钻有一个50 $\mu$ m孔的盖。

升温速率：20K/min

温度范围：35-250 $^{\circ}$ C

气氛：稳态空气，不流动

在半自生气氛下，由样品释出的大部分产物保留在坩埚中。样品与其气体几乎是平衡的。结果为，热效应向较高温度移动，从而失重台阶一般得到更好分开(见图2)。

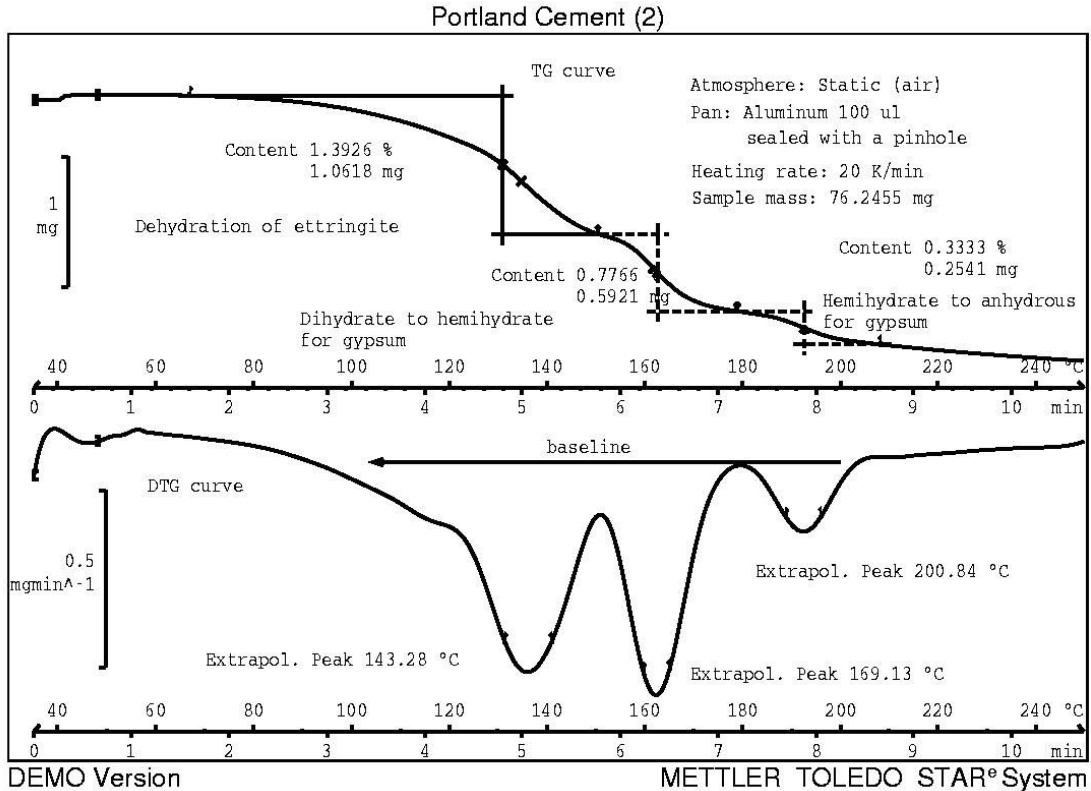


图2：经4小时水合反应的Portland水泥样品在自生气氛中测试的TG和DTG曲线

在本测试条件下，显著可见三个失重台阶。第一个(80 $^{\circ}$ C到150 $^{\circ}$ C)是由于钙矾石和CSH的失水，第二个(150 $^{\circ}$ C到180 $^{\circ}$ C)是由于部分二水硫酸钙失水成半水化合物，而最后一个台阶(180 $^{\circ}$ C到210 $^{\circ}$ C)是由于半水化合物生成了无水硫酸钙。钙矾石的DTG峰从123 $^{\circ}$ C(在开口坩埚中)移到了143 $^{\circ}$ C；然后有169 $^{\circ}$ C和201 $^{\circ}$ C两个峰，而不是原先在开口坩埚中时的158 $^{\circ}$ C一个峰。

从上面两个化学反应方程式看，石膏的台阶高度比显然应该是3:1。但实际上只得到2.33:1，这就是说部分失水发生在钙矾石台阶中。DTG曲线没有回零，表明开始两个台阶有明显的重叠。

五、根据失重变化自动调节升温速率以改善分辨率(高分辨MaxRes)的测试用MaxRes软件选项可以进一步改善分辨率。采用DTG信号来控制升温速率。  
 坩埚: 100 $\mu$ l铝, 加盖钻有一个50 $\mu$ m孔的盖。  
 升温速率: MaxRes标准条件  
 温度范围: 35-250 $^{\circ}$ C  
 气氛: 稳态空气, 不流动

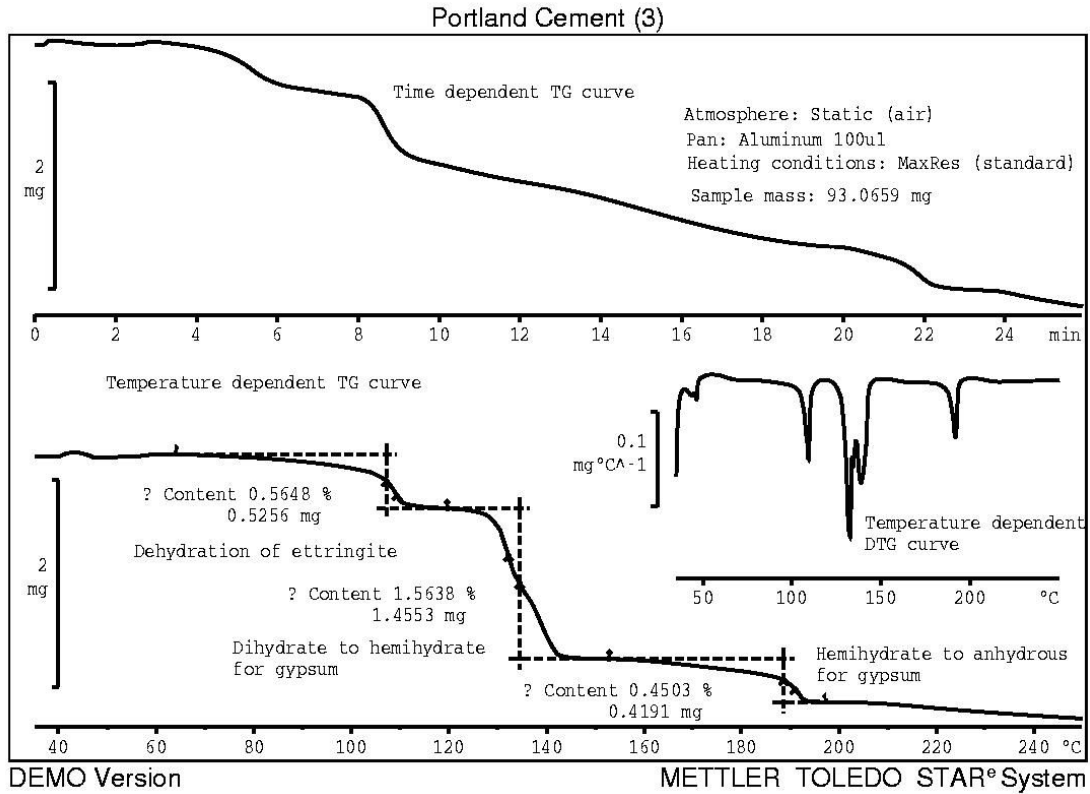


图3: 经4小时水合反应的Portland水泥样品在自生气氛中测试的MaxRes TG和DTG曲线。失重分别对时间和温度。

如图3所示, 第一个台阶(60 $^{\circ}$ C到115 $^{\circ}$ C)是由于从CSH凝胶失去键合较弱的水; 120 $^{\circ}$ C到150 $^{\circ}$ C的失重是由于钙矾石失水和二水硫酸钙的部分失水(两部分重叠, 在DTG曲线上有两个峰); 最后一个150 $^{\circ}$ C到200 $^{\circ}$ C的台阶是由于半水化合物失水生成了无水硫酸钙。重叠的第二台阶与第三台阶之比为3.47:1, 比预期的3:1略大。差别是由于同时有一定量的钙矾石失水。

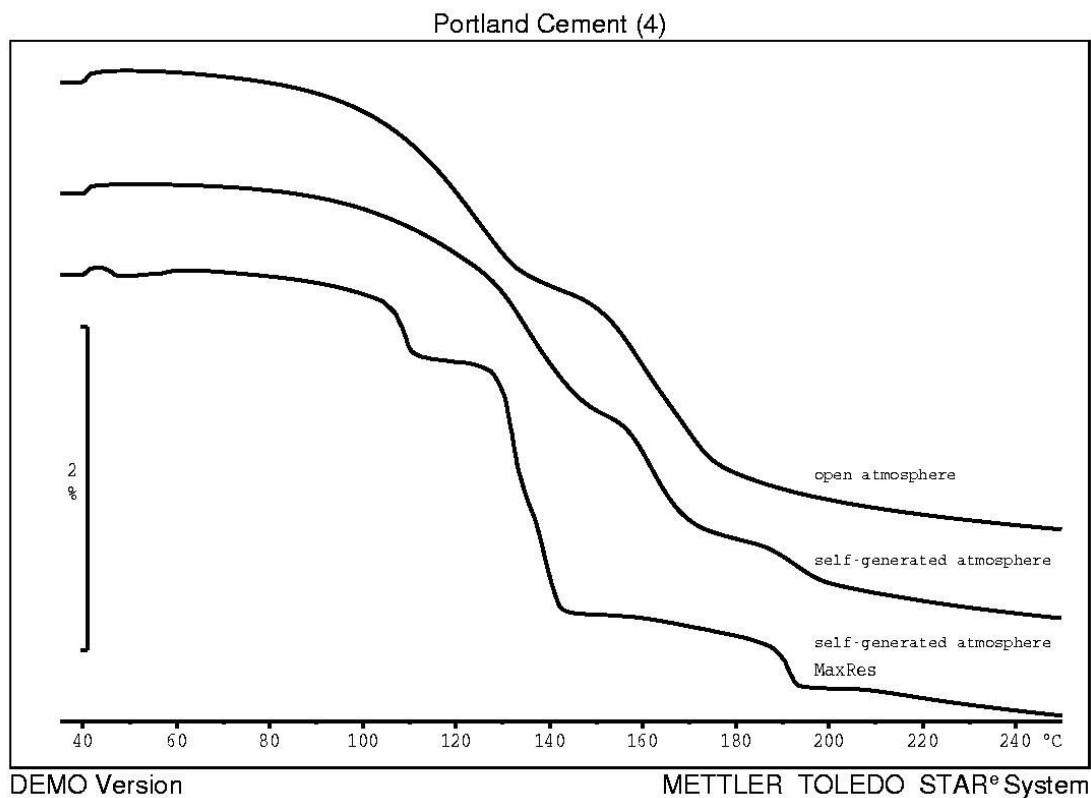


图4: 各种TGA测试技术对经4小时水合反应的Portland水泥样品的TGA曲线的影响

图4用一个图来总结TGA曲线分辨率的改善。多亏了MaxRes的应用,把120°C到150°C的失重(第二台阶)减去三倍的半水化合物失水的高度,就能定量测定水泥/水混合物中生成的钙矾石。