中国科学: 技术科学 2012 年 第 42 卷 第 8 期: 879 ~ 885
www.scichina.com tech.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

水泥早期水化产物的 TEM 研究

韩松[①②], 阎培渝[①*], 刘仍光[①③]

① 清华大学土木工程系, 土木工程安全与耐久教育部重点实验室, 北京 100084;
② 北京交通大学土木建筑工程学院, 北京 100044;
③ 青岛农业大学建筑工程学院, 青岛 266109
*E-mail: yanpy@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2011-12-06; 接受日期: 2012-02-14
国家自然科学基金面上项目(批准号: U1134008, 50772053)资助

摘要 通过透射电子显微术(TEM)研究了水泥早期水化产物 $Ca(OH)_2$、水化硅酸钙凝胶(CSH)、钙矾石(AFt)、单硫型水化硫铝酸钙(AFm)的微观形貌、结晶形态、元素构成. 并结合 SEM 与 XRD 研究结果, 讨论了 TEM 在研究水泥早期水化产物方面的优势. 研究结果表明, 使用 TEM 研究水泥早期水化产物, 其观察结果比 SEM 更加精确和可靠. 水化初期生成的 CSH 凝胶为具有大量皱褶的非晶态箔状产物, 其 Ca/Si 比为 1.3±0.2; 水化初期生成的 AFt 和 AFm, 发现了两者的微观形貌差别, 确认了两者均为由尺寸小于 20 nm 的纳米晶粒无序组成的多晶层状结构. 本文讨论了 SEM 和 TEM 方法分别所得 CSH 凝胶的 Ca/Si 比差异的原因.

关键词
TEM
早期水化产物
元素构成
微观形貌
结晶形态

随着减水剂等外加剂在混凝土中的广泛应用, 掺加减水剂的水泥浆体中早期水化产物的特征越来越受到关注. 大量研究试图通过 XRD, SEM 等方法, 研究外加剂对水泥早期水化产物的影响[1~5]. 但 SEM 和 ESEM 方法对于水泥水化早期(24 h 之内)的 CSH 凝胶形貌特征、外加剂能否在早期水化产物中插层吸附等, 无法得到令人满意的观察结果. 早期水化产物尺寸较小, 尤其是钙矾石(AFt)和单硫型水化硫铝酸钙(AFm), SEM 无法得到具有足够分辨率的图像. 用于观察的样品必须经过烘干并喷镀导电层, 早期水化产物量较少, 结构不完整, 存在较多缺陷, 经过烘干后, 形貌和存在形式可能发生较大变化. 使用环境扫描电子显微术(ESEM)能够实现原位观测, 但由于样品中含水, 导致分辨率较低, 仍然无法满足分析要求. XRD 研究发现水泥水化早期存在 AFt 向 AFm 转化的阶段, 但是在 SEM 中使用 EDX 进行元素分析时, 能谱的空间分辨率不够导致无法分辨 AFt 与 AFm, 无法进一步研究其转化过程与机理.

近年来, 有学者使用 TEM 研究水泥水化过程. Scrivener 等人[6]使用 TEM 研究了水泥早期水化形成的“颗粒外壳”, 所得到的 CSH 凝胶的 Ca/Si 比高达 2.8~3.5, 与一般研究结果存在一定分歧. Plank 等人[7]使用 TEM 观测了减水剂在 AFt 与 AFm 中插层吸附的产物, 其研究对象是水泥熟料中的某一单矿物, 需要在特殊的条件下合成插层产物, 尚未在水泥体系中真正找到类似的插层结构. 国内水泥化学领域则只有很少的研究采用 TEM 作为辅助分析手段[8, 9], 使用 TEM 对水泥基材料水化产物进行深入系统的研究则不多见.

本文使用 TEM 方法研究水泥早期(24 h 内)水化产物. 选取了水泥早期水化过程中的几个特定时间点, 使用 TEM, 同时结合 SEM 和 XRD 及 EDX 分析,

英文版发表信息: Han S, Yan P Y, Liu R G. Study on the hydration product of cement in early age using TEM. Sci China Tech Sci, 2012, 55: 2284–2290, doi: 10.1007/s11431-012-4860-3

针对水泥早期水化生成的 $Ca(OH)_2$、CSH 凝胶、AFt 与 AFm 进行观测, 研究早期水化产物的形貌特征、晶体结构、元素构成等特性. 通过 TEM 与 SEM 实验结果的对比分析, 解释已有研究结果中存在的分歧, 探索基于 TEM 的水泥早期水化产物研究方法, 并分析其优缺点和适用范围.

1 原材料及试验方法

1.1 水泥熟料

为了避免水泥生产过程中使用的助磨剂等外加剂对研究结果造成影响, 使用纯硅酸盐水泥熟料, 其化学分析结果及主要熟料矿物组成见表 1, 加入质量分数 2%的二水石膏, 使用实验室小磨粉磨, 得到的水泥比表面积为 302 m^2/kg, 使用 MASTER SIZER 2000 型激光粒度分析仪测得水泥的平均粒径为 17.6 μm. 水泥的初凝和终凝时间分别为 72 和 290 min. 浆体水灰比为 0.5, 水泥浆体溶液的 PH 值为 12.8.

1.2 水泥浆体水化过程与研究样品的选取

在水泥浆体水化早期, 主要产物为水化硅酸钙凝胶(CSH), $Ca(OH)_2$, 钙矾石(AFt), 单硫型水化硫铝酸钙(AFm). 本文选取了水泥水化初期的 4 个特征时刻进行观察: 2 h(初始快速反应期结束), 6 h(水化加速期), 12 h(第二减速期)和 24 h(早期水化基本结束). 主要关注产物为 $Ca(OH)_2$, CSH 凝胶, Aft, AFm.

1.3 X 射线衍射分析(XRD)

取 300 g 水泥, 150 g 去离子水拌和水泥浆体. 静置至 2, 6, 12 和 24 h 时刻, 分别取 20 g 左右试样浸泡在大量丙酮中并磨碎, 置于磁力搅拌器上搅拌以终止水化. 抽滤掉多余溶液, 置于恒温 45℃的环境中干燥 24 h 后磨细, 使用 D/max–B 型 XRD 仪进行 X 射线衍射分析.

1.4 扫描电子显微镜观察(SEM)

样品制备方法同 XRD, 采用 FEI Quanta200F 型环境扫描电子显微镜在 SEM 模式下观察水泥浆体水化产物的微观形貌. 并使用 X 射线能谱(EDX)分析水化产物的元素构成.

1.5 透射电子显微镜观察(TEM)

按所需配合比拌和水泥浆体, 静置至 2, 6, 12 和 24 h 时刻, 分别取 5 g 左右样品在研钵中加入大量丙酮溶液以并磨细, 终止水化, 然后放入超声震荡仪处理 10 min, 使浆体分散成悬浮液, 用加样枪分 4 次取总量 1 mL 悬浮液, 使颗粒沉淀在带有微栅支持膜的铜网上, 立即使用 Tecnai G2 F20-200 kV 场发射透射电子显微镜进行观测, 并使用 X 射线能谱(EDX)分析元素构成, 使用电子衍射观察样品的衍射花样.

2 试验结果与分析

2.1 TEM 方法研究水泥早期水化生成的 $Ca(OH)_2$ 晶体

通过 SEM 和 TEM 观察水泥浆体样品中的 $Ca(OH)_2$ 晶体, 结果如图 1 所示. 在 SEM 图像中, 能够发现大量的六方板状 $Ca(OH)_2$ 晶体, 见图 1(a), 其尺寸为 2 μm 左右. $Ca(OH)_2$ 晶体在 TEM 中形貌见图 1(b), 同样为片状六方晶体. 用电子衍射方法能够得到规则的衍射花样如图 2 所示, 证明水泥浆体早期水化生成的 $Ca(OH)_2$ 晶体为规则的单晶结构.

由于 $Ca(OH)_2$ 晶体为单晶结构, 其形貌和状态比较固定, 尺寸也较大(1~2 μm), 特征形貌十分明显, 因此采用 TEM 研究水泥早期形成的 $Ca(OH)_2$ 并不能提供比 SEM 更多的信息, 所以对于水泥水化生成的 $Ca(OH)_2$ 晶体的研究来说, 使用 TEM 方法没有明显的优势.

2.2 TEM 方法研究水泥早期水化生成的 CSH 凝胶

2.2.1 TEM 与 SEM 下 CSH 凝胶微观形貌

对于水泥早期水化生成的 CSH 凝胶, 目前已经有大量基于 SEM 方法的研究结果. 图 3(a)即为水化

表 1 水泥熟料的化学及矿物组成(wt%)

Chemical composition								Mineral composition			
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O_{eq}	f-CaO	C_3S	C_3A	C_2S	C_4AF
22.05	5.37	3.48	64.64	2.61	0.39	0.55	0.53	51.92	8.33	24.54	10.58

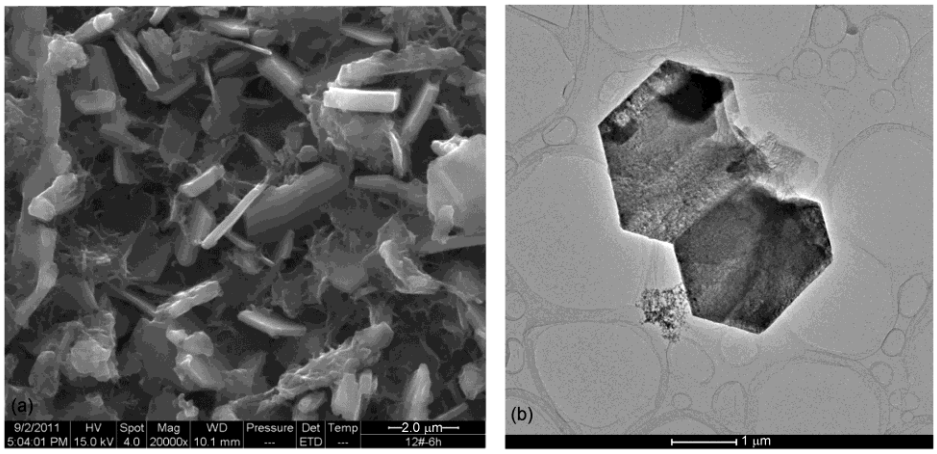

图 1　水泥早期水化生成的 $Ca(OH)_2$ 在 SEM 和 TEM 下的微观形貌

(a) $Ca(OH)_2$ 晶体的 SEM 形貌; (b)$Ca(OH)_2$ 晶体的 TEM 形貌

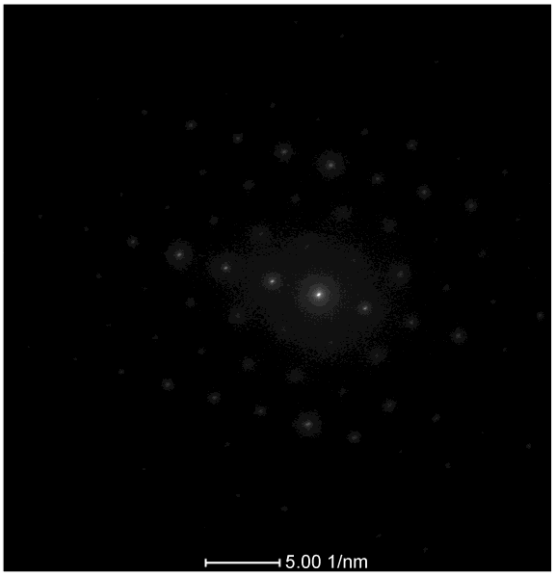

图 2　$Ca(OH)_2$ 的电子衍射花样

12 h 的水泥浆体在 SEM 下的形貌. 圈出的位置即为水化产物 CSH 凝胶, 呈现不规则絮状, 絮状的尺寸大致为 200~500 nm. 从整体来看, 水泥浆体水化 12 h 后, CSH 凝胶生成量并不大, 产物层较薄, 但各处分布均匀. 在 SEM 中使用 EDX 对 CSH 凝胶进行元素分析, 结果如图 3(c)所示, 大量的元素为 Ca 和 Si, 从元素构成可以确认产物为 CSH 凝胶. 分析结果中还有少量的 Al, S, Mg, K 等元素, 这是由于水化早期 CSH 凝胶生成量较少, 而 SEM 下 EDX 的作用范围约为 1 μm^3, 在这个分辨率下不可避免地有未水化水泥颗粒的干扰, 因此 SEM 附带的 EDX 并不能给出准确的 CSH 凝胶的元素分析结果, 只能是一个大概的数值.

使用 TEM 观察水化 12 h 的样品中 CSH 凝胶的形貌, 结果如图 3(b)所示. 生成的 CSH 凝胶层较薄, CSH 凝胶絮状结构的尺寸也在 200~500 nm, 与 SEM 观测结果一致. 能够看到 CSH 凝胶呈无定向的箔状, 且普遍较疏松. 使用 EDX 分析其元素构成, 结果如图 3(d)所示, 进一步确认了该产物为 CSH 凝胶.

2.2.2　TEM 与 SEM 研究 CSH 凝胶钙硅比

在 SEM 与 TEM 中分别使用 EDX 测定水泥早期生成 CSH 凝胶的 Ca/Si 比, 得到结果如图 3(c)与图 3(d)所示. 选取同一样品中不同位置的 CSH 凝胶进行多次测量, 精确计算 Ca/Si 比并进行统计, 结果如图 4 所示. 比较同一样品在 SEM 和 TEM 中分别用 EDX 得到的 Ca/Si 比数据, 发现两者相差甚远, SEM 得到的 Ca/Si 比平均值为 2.35, 方差为 0.257; TEM 得到的平均值为 1.29, 方差为 0.043. 两种方法的实验结果分别与已有研究的结果比较接近. SEM 得到的结果明显大于 TEM, 并且方差较大. SEM 附带 EDX 的作用范围最小约为 1 μm^3, 而 TEM 附带 EDX 的作用范围最小约为 10 nm^3. 如图 5 所示, 中心黑色部分为未水化的熟料颗粒, 直径约 3 μm, 外围包裹的颜色较浅的产物为疏松的早期 CSH 凝胶, 厚度约 400 nm. 大圈为 SEM 附带 EDX 的测量范围, 小圈为 TEM 附带 EDX 的测量范围. 可以发现, SEM 附带的 EDX 测

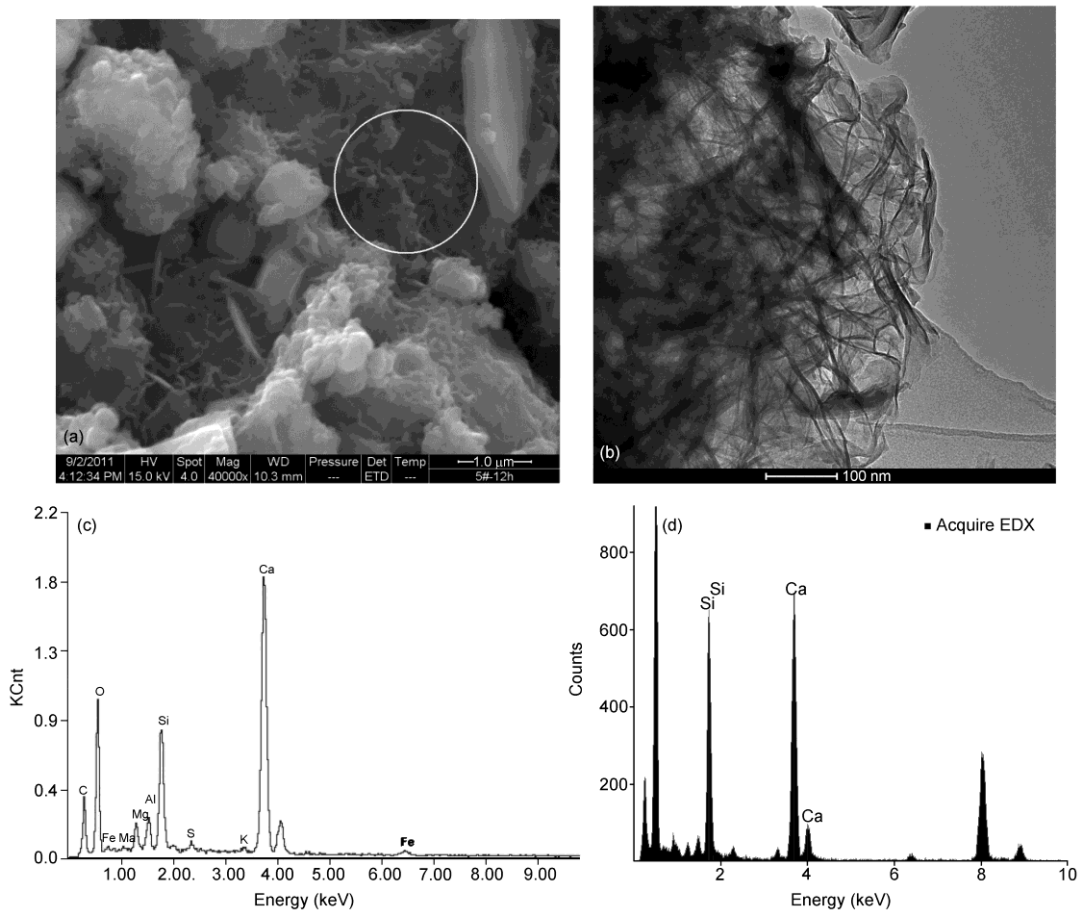

图 3　水泥浆体水化 12 h 生成的 CSH 凝胶在 SEM 和 TEM 下的形貌及元素分析

(a) 早期 CSH 凝胶的 SEM 形貌; (b) 早期 CSH 凝胶的 TEM 形貌; (c) SEM 附带 EDX 对 CSH 凝胶的元素分析结果; (d)TEM 附带 EDX 对 CSH 凝胶的元素分析结果

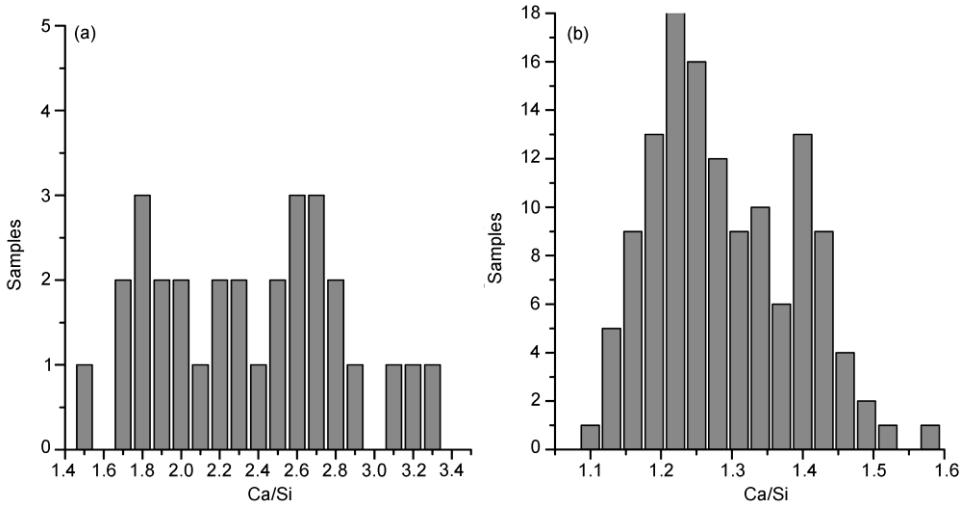

图 4　　SEM 和 TEM 中使用 EDX 测量 CSH 凝胶 Ca/Si 比的统计结果对比

(a) CSH 凝胶 Ca/Si 比统计结果 (SEM); (b) CSH 凝胶 Ca/Si 比统计结果 (TEM)

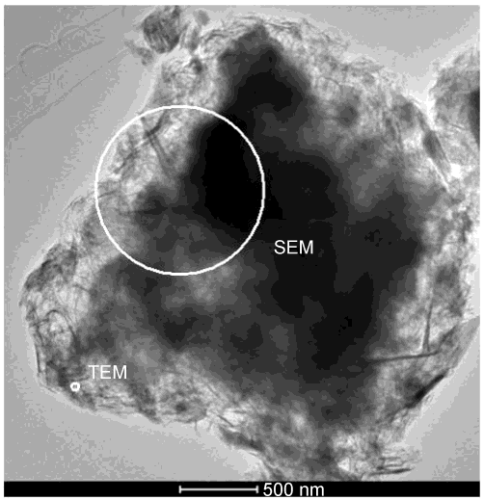

图 5　SEM 与 TEM 中 EDX 分辨率示意图

量不论选取哪个位置, 都会导致大部分元素分析结果来自未水化的水泥颗粒. 水泥未水化熟料主要是由 C_3S, C_2S, C_3A 和 C_4AF 四种矿物相组成, 4 种组分未水化前的 Ca/Si 比都大于或等于 2, 必然造成 SEM 中 EDX 测量的 Ca/Si 比结果远大于 CSH 凝胶实际的 Ca/Si 比, 并导致结果的波动增加, 数据方差增大; 而 TEM 则可以保证测量范围内均为 CSH 凝胶, 得到的 Ca/Si 比较为真实, 波动也较小.

造成这一差异的主要原因是水泥浆体在水化早期生成的 CSH 凝胶量较少, 厚度较薄, 超出了 SEM 附带的 EDX 能够达到的测量精度, 在 SEM 中使用 EDX 测量早期 CSH 凝胶的 Ca/Si 比往往会得到错误的结果. 在对水泥浆体早期水化产物进行元素分析时, 应尽量选用高精度的 TEM 方法, 以确保所得结果真实可信.

2.3　TEM 方法研究水泥早期水化生成的 AFt 与 AFm

2.3.1　通过 XRD 分析选取合适的样品

本研究希望选取既有 AFt 又有 AFm 的样品. 首先通过 XRD 分析水化不同时间样品中的 AFt 与 AFm, 使用步进扫描测量样品的 2θ在 8.5 度到 10.5 度间的衍射峰(图 6), 左侧 8.7 度左右的衍射峰为 AFt 的特征峰, 右侧位于 9.9 度左右的衍射峰为 AFm 的衍射峰. 可以发现, 在水化 6 h 的样品中, 只有 AFt 的衍射峰, 没有 AFm 的衍射峰, AFt 还未开始向 AFm 转化; 在水化 24 h 的样品中, 只有 AFm 的衍射峰, 没有 AFt

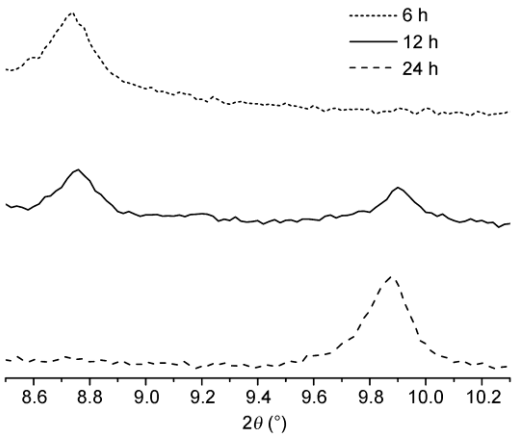

图 6　水泥浆体在不同水化时间的 XRD 分析结果

的衍射峰, 说明 AFt 向 AFm 转化的反应已经结束; 只有水化 12 h 的样品中既有 AFt 的衍射峰又有 AFm 的衍射峰, 说明此时正处于 AFt 向 AFm 转化过程中. 因此, 我们选取水化 12 h 的样品进行 SEM 和 TEM 分析.

2.3.2　SEM 与 TEM 研究 AFt 与 AFm 微观形貌及结晶形态

在水化 12 h 的水泥浆体中, 通过 SEM 可以观察到针状产物, 长度约为 1~2 μm, 如图 7(a)中所示. 一般认为这是 AFt 或 AFm 的特征形貌. 但在 SEM 中, 我们无法辨别其到底是 AFt 还是 AFm, 因为 EDX 分析的最小尺寸往往远大于早期生成的 AFt 与 AFm 的尺寸, 得到的元素构成如图 7(e)所示, 有大量的 Al, Si 和 Ca 元素, 也有少量的 S, Mg 和 K 元素. 参照 2.2.2 章节 CSH 凝胶元素分析中遇到的问题及其机理解释, 我们发现 SEM 得到的元素分析结果大部分是来源于未水化的水泥颗粒, 因此, 无法通过 SEM 附带的 EDX 辨别某个细小水化产物到底是 AFt 还是 AFm.

使用 TEM 研究水化 12 h 的水泥样品, 可以观察到与 SEM 观察结果类似的针状产物, 长度约为 1~2 μm, 如图 7(b)所示. SEM 观察结果与 TEM 观察结果能够相互印证. 利用 TEM 附带的高精度 EDX 可以准确分辨 AFt 和 AFm, 如图 7(f)与图 7(e)所示, AFt 中的硫元素含量要远高于 AFm. 在 TEM 中进一步精细观察水泥浆体中的针状水化产物, 如图 7(c)与图 7(d). AFt 与 AFm 都呈现定向生长. AFt 呈现较为完整的针状, 产物边缘整齐、棱角分明; AFm 是由 AFt 和 C_3A 二次反应生成的, SEM 观察下也呈针状, 但在 TEM

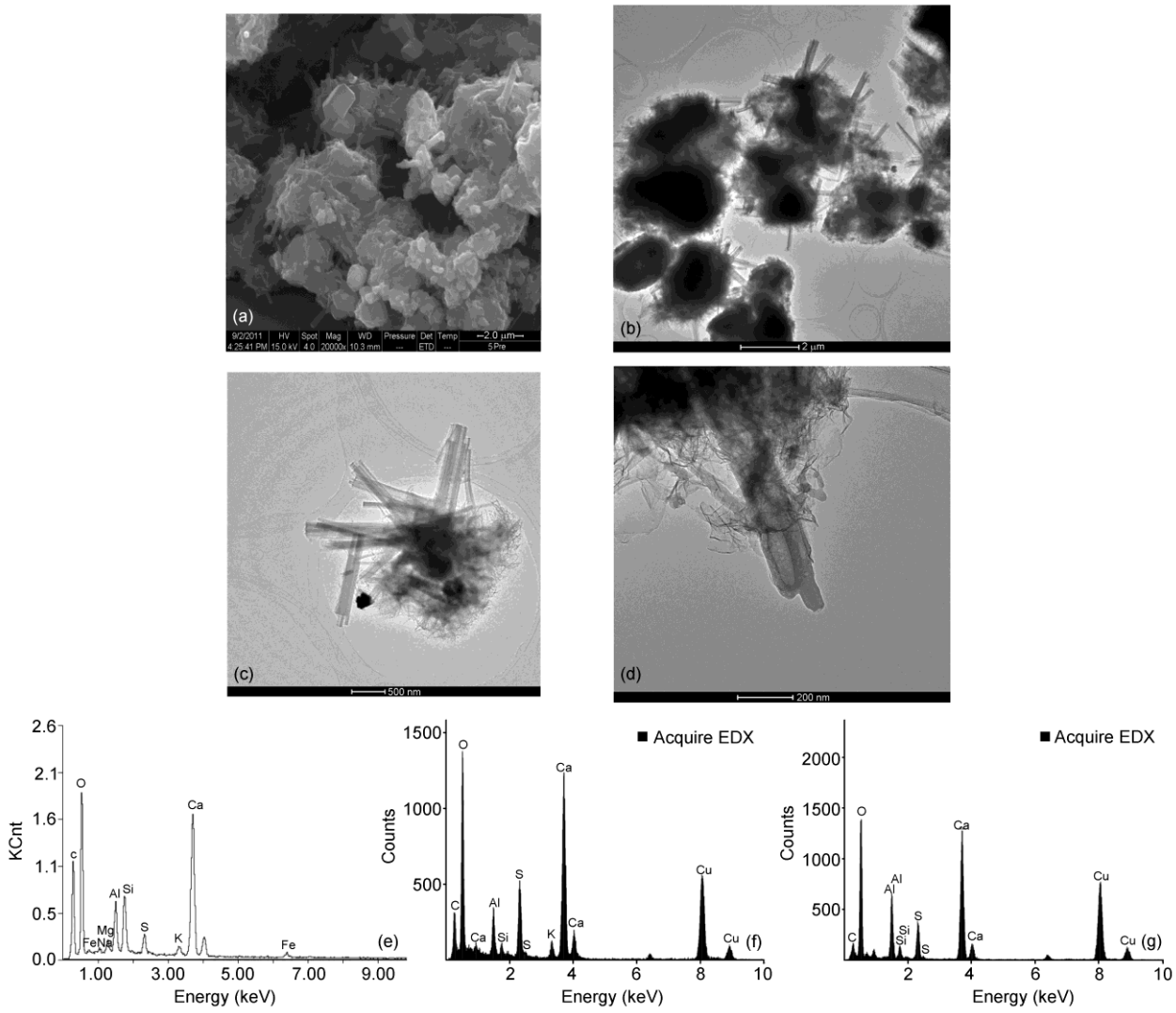

图 7　水泥浆体水化 12 h 生成的 AFt 与 AFm 在 SEM 和 TEM 下的形貌及元素分析

(a) AFt 与 AFm 的 SEM 形貌; (b) AFt 与 AFm 的 TEM 形貌; (c) 水化 12 小时生成的 AFt(TEM); (d) 水化 12 小时生成的 AFm(TEM); (e) SEM 中针状产物的元素分析结果; (f) TEM 中 AFt 的元素分析结果; (g) TEM 中 AFm 的元素分析结果

中, 可以发现 AFm 边缘不平整, 几乎没有棱角, 形貌趋向片层状发展, 有明显的二次反应迹象.

利用高分辨率的 TEM 进一步放大水化 12 h 样品中的 AFt 和 AFm 图像, 结果如图 8(b)与图 8(c)所示. 此时, AFt 和 AFm 在电子束的照射下有少量损伤的现象, 但仍然可以得到比较清晰的图像. 从产物的边缘来看, AFt 与 AFm 呈现层状结构, 在 Plank 等人[7]的研究中能够看到类似的结构, 但他们使用的是实验室中合成的含聚羧酸减水剂的水化铝酸钙, 此前还没有证据证实这种结构也存在于普通硅酸盐水泥中. 图 8 显示的观察结果证实了普通水泥的水化产物 AFt 和 AFm 也呈现类似的层状结构, 较好地支持 Plank 等人的插层结构消耗聚羧酸减水剂的理论.

TEM 能够清晰观测到 AFt 与 AFm 晶体的晶格像, 但晶格条纹方向十分杂乱, 整个晶体是由尺寸小于 20 nm 的微小晶粒组成的, 呈现多晶结构. 利用电子衍射观察其衍射花样, 斑点散乱但是隐约能看到环状的轮廓, 如图 8(a)所示, 进一步确认了这一结论. 比较图 8(b)和图 8(c)可知, AFt 和 AFm 在纳米尺度的形貌和晶体结构上几乎没有差别, 都是无序的纳米

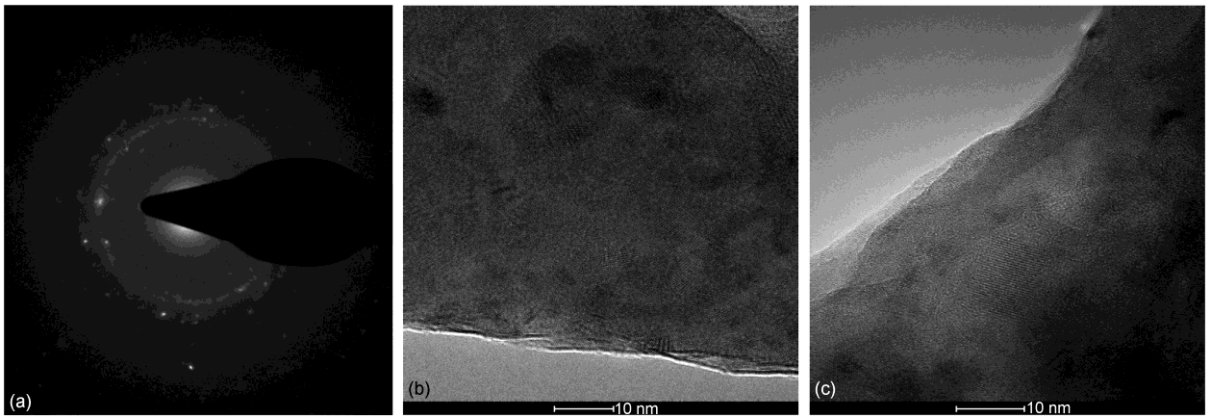

图 8　高倍 TEM 下 AFt 与 AFm 的晶体结构与衍射花样

(a) AFt 与 AFm 的衍射花纹; (b) AFt 的晶格; (c) AFm 的晶格

晶粒组成的层状多晶结构.

综上所述, 在研究水泥早期水化生成的 AFt 和 AFm 的时候, 使用 TEM 方法比 SEM 方法有诸多优势. SEM 中由于 EDX 精度限制, 无法区分早期生成的 AFt 与 AFm, 也无法分辨两者形貌的差别; 而 TEM 可以通过更高精度的 EDX 分析区分两种产物, 并研究两者在微观形貌上的差异. TEM 还可以进一步放大观察 AFt 和 AFm 的层状结构和纳米晶粒, 并通过电子衍射确认其微观结构为无序的多晶.

3　结论

(ⅰ) 水泥早期水化生成的 $Ca(OH)_2$ 晶体为规则的片状六方单晶, 尺寸通常大于 1 μm, SEM 分辨率能够满足观察要求, TEM 方法与 SEM 方法相比并没有明显的优势.

(ⅱ) 水泥早期水化生成的 CSH 凝胶, 为具有大量皱褶的箔状非晶体, 其 Ca/Si 比为 1.3±0.2. SEM 和 TEM 方法得到的 Ca/Si 比差异的原因是：SEM 附带的 EDX 观察范围远大于早期水化产物尺寸, 导致未水化的颗粒对测量结果造成巨大影响.

(ⅲ) 水泥早期水化生成的 AFt 和 AFm, TEM 方法能够通过高精度的 EDX 元素分析, 准确区分两种产物. AFt 呈现较为完整的针状, 产物边缘整齐、棱角分明; AFm 则边缘不平整, 几乎没有棱角, 形貌趋向片层状发展, 有明显的二次反应迹象. AFt 和 AFm 均为由尺寸小于 20 nm 的纳米晶粒组成的无规多晶层状结构.

参考文献

1　王子明. “水泥—水—高效减水剂”系统的界面化学现象与流变性能. 博士学位论文. 北京: 北京工业大学, 2006
2　Morin V, Cohen T F. Superplasticizer effects on setting and structuration mechanisms of ultrahigh-performance concrete. Cement Concr Res, 2001, (31): 63–71
3　Roncero J, Valls S, Gettu R . Study of the influence of superplasticizers on the hydration of cement paste using nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction techniques. Cement Concr Res, 2002, (32): 103–108
4　Prince W, Edwards M, Aitcin P C. Interaction between ettringite and a polynaphthalene suffocate superplasticizer in a cementitiouspaste. Cement Concr Res, 2002, (32): 79–85
5　蒋亚清. 掺梳形减水剂水泥浆体早期水化产物形貌研究. 中国工程科学, 2011, (13): 69–75
6　Gallucci E, Mathur P, Scrivener K. Microstructural development of early age hydration shells around cement grains.Cement Concr Res, 2010, (40): 4–13
7　Plank J, Dai Z , Andres P R. Preparation and characterization of new Ca–Al–polycarboxylatelayered double hydroxides. Mater Lett, 2006, (60): 3614–3617
8　魏风艳, 吕忆农, 兰祥辉, 等. 粉煤灰水泥基材料的水化产物. 硅酸盐学报, 2005, (33): 52–56
9　赵晓刚. 水化硅酸钙的合成及其组成、结构与形貌. 硕士学位论文. 武汉: 武汉理工大学, 2010. 5