高速铁路用水泥乳化沥青浆体的物理结构

邓德华*, 田青, 刘赞群*, 艾永强, 元强

中南大学土木工程学院高速铁路建造技术国家工程实验室, 长沙 410075

* E-mail: dl0216@163.com; zanqun.liu@mail.csu.edu.cn

收稿日期: 2014-03-31; 接受日期: 2014-05-09

国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CB036201)和国家自然科学基金(批准号: 50878209)资助项目

摘要 基于硬化硅酸盐水泥浆体的 Powers 理论和水泥乳化沥青浆体的配合比, 通过理论计算和 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能量色散 X 射线谱仪(EDAX)等相分析方法, 分析了硬化水泥乳化沥青浆体的物相组成与微结构. 结果表明, 硬化水泥乳化沥青浆体的物相组成与微结构取决于石灰比和水灰比. 提出了表征硬化水泥乳化沥青浆体物理结构的两种结构模型, 以沥青为连续相、水泥相为分散相的有机-无机复合胶凝体结构模型—I 型模型; 以水泥相为基体、沥青嵌入其中的无机-有机复合胶凝体结构模型—II 型模型. 为深入分析高速铁路板式无砟轨道结构中水泥乳化沥青砂浆的微结构参数和力学性能及其衰变规律奠定了基础.

关键词

水泥乳化沥青浆体
物相组成
物理结构
结构模型
高速铁路

1 引言

水泥乳化沥青砂浆是高速铁路板式无砟轨道结构中的关键工程材料, 其性能对轨道结构动力学、无砟轨道结构耐久性和高速列车的舒适性与安全性有重大影响. 最早采用水泥乳化沥青砂浆用于单元板式无砟轨道结构中轨道板与底座间充填层的是日本, 在其初始发明专利中指出, 水泥乳化沥青砂浆力学性能必须满足轨道结构动力学的要求^[1]. 对于任何材料而言, 其性能均与其组成和结构密切相关. 水泥乳化沥青砂浆主要由硅酸盐水泥、乳化沥青、细砂和水等主要组分构成, 是一种有机-无机复合材料, 其主要特性取决于由水泥和乳化沥青构成的复合胶凝浆体. 因此, 为了更好地了解 and 掌握水泥乳化沥青砂浆的性能及其在高速铁路服役过程中的演变规律, 必须深入研究硬化水泥沥青复合胶凝浆体的物理结构.

对硬化硅酸盐水泥浆体的物理结构已有大量研究, 早在 20 世纪 40 年代美国学者 Powers 和 Brown-yard 作了开创性的工作^[2,3], 他们根据水蒸气等温吸附数据建立了硬化硅酸盐水泥浆体的结构模型, 认为硬化硅酸盐水泥浆体由未水化的水泥颗粒、水泥水化物凝胶和尺寸不等的孔隙(主要是凝胶孔和毛细孔)构成, 并且证明可以由水灰比和水化度来估算室温养护的硅酸盐水泥浆体中未水化水泥颗粒、水泥水化物凝胶、凝胶孔和毛细孔等主要物相的体积分数^[4-6]. 现在, 这些模型和计算公式仍然是研究硬化水泥浆体物理结构的理论基础.

有关水泥与乳化沥青构成的复合浆体的物理结构很少研究, 但自 20 世纪 50 年代开始将合成聚合物乳液掺入水泥砂浆和水泥混凝土中以来^[7], 已有很多文献报告了聚合物乳液与水泥形成的浆体或砂浆的组成与结构. 国内外文献中涉及的聚合物水泥砂浆

引用格式: 邓德华, 田青, 刘赞群, 等. 高速铁路用水泥乳化沥青浆体的物理结构. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 661-671
Deng D H, Tian Q, Liu Z Q, et al. Physical structure of hardened cement asphalt paste for the slab track of high-speed railway (in Chinese). Sci Sin Tech, 2014, 44: 661-671, doi: 10.1360/N092014-00100

和聚合物水泥混凝土, 其聚合物乳液的掺量一般在水泥质量的 5%~20%, 而且聚合物乳液的固体高分子含量一般在 45% 左右, 因此, 在这些聚合物水泥复合材料中, 其结构是以水泥水化物为主要相, 聚合物乳液一般在硬化水泥浆的孔溶液中结膜^[8], 分散在水泥基体中。

在高速铁路板式无砟轨道结构中采用的水泥乳化沥青砂浆, 为了使其力学性能满足轨道结构动力学的要求, 水泥-乳化沥青复合胶凝浆体中沥青乳液的掺量很大, 在质量和体积上甚至超过水泥。因此, 这种由无机(水泥)和有机(沥青)两相构成的复合材料, 在物理结构上, 是以有机材料为基体还是以无机材料为基体呢? 什么组成条件下是有机基复合材料? 什么组成条件下是无机基复合材料?... 等等, 这些问题有待深入研究。对这些问题的深入研究, 有助于提出水泥乳化沥青砂浆组成结构表征参数, 有利于研究和掌握水泥乳化沥青砂浆物理力学和耐久性能与其结构参数的关系。为此, 本文基于 Powers 的物理模型和相关理论, 通过分析和测试, 研究硬化水泥乳化沥青浆体中各物相的分布和微结构特征, 提出硬化水泥乳化沥青浆体的物理模型。为进一步深入研究水泥乳化沥青砂浆性能及其演变规律奠定基础。

2 理论分析

2.1 硬化水泥乳化沥青浆体的物相组成

将聚合物乳液掺入到新拌水泥砂浆或新拌混凝土中, 聚合物乳液分散在整个水泥浆中, 水泥水化开始, 溶液很快成为氢氧化钙的饱和溶液, 并析出羟钙石和钙矾石晶体、水化硅酸盐凝胶, 同时聚合物乳粒沉积在水化物和未水化水泥颗粒表面^[7]; 随着水泥水化的进行, 浆体中水分逐渐消耗, 水泥水化物不断生长, 聚合物乳粒逐渐在毛细孔隙中浓缩, 在水化物和未水化水泥颗粒的表面形成聚合物膜, 同时在毛细孔中集聚, 或填充毛细孔或涂覆在毛细孔内壁上。这是针对聚合物水泥砂浆或混凝土, 提出的硬化聚合物水泥浆体的微结构。如上所述, 这种结构只适用于聚合物乳液掺量不高情形。对于水泥乳化沥青浆体而言, 沥青乳液掺量与水泥质量之比较大, 其微结构有所不同。

新拌水泥乳化沥青浆体是由沥青乳粒、硅酸盐水

泥水泥颗粒和水拌合而成, 沥青乳粒和水泥颗粒悬浮分散在水中形成悬浮体。其凝结硬化也是通过硅酸盐水泥水化实现的。因此, 要了解硬化水泥乳化沥青浆体中的物相, 先要了解硅酸盐水泥的物相。

在硅酸盐水泥浆体的凝结硬化过程中, 主要发生硅酸盐水泥熟料矿物——硅酸三钙 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 硅酸二钙 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 铝酸三钙 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, 铁铝酸四钙 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的水化反应, 形成水化物:

这些水化物中, C-S-H 是水化硅酸钙, 其分子通式为 $x\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$, 它是组成不定(x 和 y 值不确定)、且有很大内表面的凝胶态物质, 常称为 C-S-H 凝胶; 氢氧化钙 Ca(OH)_2 , 是片状晶体, 又称羟钙石; 三硫型水化硫铝酸钙 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$, 又称钙矾石, 它们是长径比很大的针状或棒状晶体; 单硫型硫铝酸钙 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 它是片状晶体; 水化 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和水化铁酸钙以及铁凝胶等水化物含量较少, 前 4 种水化物对硬化水泥浆体的结构和性能起决定性作用。

所以, 硅酸盐水泥的水化不但形成了大量多孔性的水化物, 而且还消耗了浆体中的水分。在 Powers 模型^[5,6]中, 将四种不同熟料矿物的所有水化物统称为水泥水化物或水泥凝胶(Cement Gel), 硬化水泥浆由水泥水化物、未水化水泥颗粒、孔隙和水构成, 其中孔隙包括凝胶孔、毛细孔, 参与水泥水化反应的水为化学结合水; 被水化物凝胶孔表面吸附的水为凝胶水; 残留在硬化水泥浆毛细孔隙中的水为毛细水。Powers 等通过吸附法测量证明, 每克硅酸盐水泥完全水化的化学结合水为 0.23 g, 它是水化物凝胶结构的组成部分, 只能在 1000°C 以上才能去掉; 水化物凝胶中含有大量凝胶孔, 这些凝胶孔壁的表面能很大, 吸附的水量约为每克水化水泥的 0.19 g, 这是物理结合水或凝胶水, 它们也是水泥水化物的组成部分, 可在 105°C 时脱掉。残留在硬化水泥浆中的毛细

水又称自由水,其含量与浆体水灰比、环境温湿度等有关。化学结合水、凝胶水和毛细水的量均与水泥水化度有关。水灰比一定时,水化度越大,化学结合水和凝胶水越多,毛细水越少,反之亦然。

在水泥乳化沥青浆体的凝结硬化中,随着硅酸盐水泥的不断水化,溶解的离子进入液相,溶液浓度达饱和状态,不断析出水化物颗粒;这些水化物和未水化水泥颗粒构成了硬化水泥乳化沥青浆体中的水泥相。同时,因毛细水越来越小,沥青乳粒就逐渐沉积在水化物颗粒表面和孔壁上,并凝聚成固体沥青膜或形状各异的聚集体,称为硬化水泥乳化沥青浆体中的沥青相。沥青相的组成与乳化沥青生产中所采用的沥青有关。根据铁道部科技司颁布的相关“暂行技术条件”^[9,10],水泥乳化沥青砂浆用乳化沥青必须采用石油沥青生产。

石油沥青是由成千上万种组成不同、分析量不一的有机化合物组成的混合物,逐一分析对于其应用而言没有必要也不可能。因此,一般来说,将石油沥青所含有机化合物划分为两大化合物群—沥青质和玛青烯(maltenes),而玛青烯又可分为饱和分、芳香分和树脂。因此,石油沥青主要由沥青质、树脂、芳香分和饱和分等 4 个组分构成^[11]。虽然石油沥青的性能与 4 个组分的相对含量有关,但选定了沥青品种后,其性能就确定了。此外,在化学成分上主要是碳氢化合物,但含有少量 S, O, N 等杂原子化合物和金属原子的络合物。S, O, N 等杂原子形成一些极性基团,因此,石油沥青中含有一些带极性基团的化合物,如硫醇、酮、酚和羧酸等。这些极性基团可能与硅酸盐水泥水化形成的羟钙石反应,形成金属络合物,例如,羧酸化合物可与钙离子形成羧酸钙,但这种物相会很少。所以,本文中将石油沥青视为一个物相,它是胶体结构。

所以,硬化水泥乳化沥青浆体主要有沥青、水泥水化物、未水化水泥颗粒和剩余水或孔隙构成。

2.2 硅酸盐水泥浆体中各物相的分布

根据美国学者 Powers 和 Brownard 的开创性工作^[2~6],硬化水泥浆中各物相的体积只与水泥水化度和新拌水泥浆的初始水灰比有关,虽然不同制造商生产的硅酸盐水泥的物相组成会略有差别,但实验数据统计分析表明,对于大多数硅酸盐水泥而言,其密度为 3.12 g/cm^3 ,则硬化纯水泥浆体中各物相的体

积分数可由下列各式进行计算。

1) 新拌纯水泥浆中拌合水所占体积分数 $V_{\text{cw},0}$ (又称初始空隙率 p)为

$$p = V_{\text{cw},0} = \frac{W/\rho_w}{W/\rho_w + C/\rho_c} = \left(\frac{W}{C} \right) / \left(\frac{W}{C} + \frac{\rho_w}{\rho_c} \right), \quad (7)$$

式中, W —拌合用水量, g;

C —水泥用量, g;

ρ_c —水泥的密度, 3.12 g/cm^3

ρ_w —水的密度, 1.0 g/cm^3 。

2) 未水化水泥颗粒的体积分数

$$V_{\text{cs}} = (1-p)(1-\alpha). \quad (8)$$

3) 水泥水化物固体的体积分数

$$V_{\text{gs}} = 1.52(1-p)\alpha. \quad (9)$$

4) 毛细水(毛细孔)的体积分数

$$V_{\text{cw}} = p - 1.32(1-p)\alpha. \quad (10)$$

5) 凝胶水(凝胶孔)的体积分数

$$V_{\text{cw}} = 0.60(1-p)\alpha. \quad (11)$$

6) 化学收缩引起的体积变化率

$$V_{\text{cs}} 0.20(1-p)\alpha. \quad (12)$$

式中, V_i —(7)~(12)式中各物相的相对体积分数(m^3/m^3 水泥浆); α —水泥水化度(kg 水化的水泥/水泥初始质量 kg),它由实测硬化水泥浆中的化学结合水量与理论值(0.24)之比来确定。硬化水泥浆的化学结合水是样品在 1000°C 下煅烧后的质量与 105°C 下恒重时的质量之差。

2.3 水泥乳化沥青浆体中各物相的分布

对于新拌水泥乳化沥青浆体来说,悬浮在水中的固体相除了水泥颗粒外,还有沥青乳粒。定义沥青固体质量与水泥质量之比为沥青比 A/C 。假设新拌水泥乳化沥青浆体凝结硬化中沥青不发生化学反应和物理变化,只有水泥熟料矿物水化,而且水泥水化所产生的化学收缩为整体体积收缩,不计入孔隙。那么,水泥水化物、未水化水泥颗粒、凝胶水、毛细水、化学收缩等物相体积分数只与新拌水泥乳化沥青浆体中水泥浆的体积分数有关,则硬化水泥乳化沥青砂浆中各物相可由下列各式计算。

1) 新拌水泥乳化沥青中水泥浆(水泥颗粒与水)的体积分数为

$$V_{CP,0} = \frac{\frac{C}{\rho_c} + \frac{W}{\rho_w}}{\frac{W}{\rho_w} + \frac{C}{\rho_c} + \frac{A}{\rho_a}} \quad (13)$$

$$= \frac{\frac{W}{C} + \frac{\rho_w}{\rho_c}}{\frac{W}{C} + \frac{\rho_w}{\rho_c} + \frac{\rho_w}{\rho_a} \cdot \frac{A}{C}},$$

式中, A —固体沥青含量, 它等于乳化沥青用量与其固体含量的乘积, g;

ρ_a —固体沥青的密度, 一般为 1.02 g/cm^3 .

2) 未水化水泥的体积分数

$$V_{CS} = V_{CP,0}(1-p)(1-\alpha). \quad (14)$$

3) 水泥水化物固体的体积分数

$$V_{GS} = 1.52(1-p)V_{CP,0}\alpha. \quad (15)$$

4) 凝胶水(凝胶孔)的体积分数

$$V_{CW} = 0.60V_{CP,0}(1-p)\alpha. \quad (16)$$

5) 毛细水(毛细孔)的体积分数

$$V_{CW} = V_{CP,0}[p - 1.32\alpha(1-p)]. \quad (17)$$

6) 化学收缩引起的体积变化率

$$V_{CS} = 0.20V_{CP,0}(1-p)\alpha. \quad (18)$$

由此可知, 可根据水灰比、沥青比和水泥水化度等数据, 通过公式(13)~(18)来计算硬化水泥乳化沥青浆体中各物相的体积分数. 因为凝胶水是吸附在 C-S-H 凝胶的凝胶孔壁上, 而且结合能较大, 在常温下不会脱附, 一般需要在 105°C 以上才会脱附. 因此, 凝胶水实际上是水泥水化物的组成部分, 所以, 水泥水化物固体和凝胶水统称为水泥水化物, 其体积分数应是两项之和.

7) 水泥水化物的体积分数

$$V_{CH} = 2.12V_{CP,0}(1-p)\alpha. \quad (19)$$

根据 Powers 的实验数据, 1 g 硅酸盐水泥完全水化所结合的水是化学结合水 0.23 和凝胶水 0.19 之和. 亦即, 当新拌水泥浆的水灰比为 0.42 时, 硬化水泥浆中将没有毛细水, 而是空的毛细孔隙. 所以, 当水泥乳化沥青浆体凝结硬化后, 其物相主要有未水化水泥颗粒、水泥水化物、沥青、毛细孔或毛细水等, 它们的相对含量取决于水灰比、沥青比和水泥水化度.

3 材料与实验

3.1 原材料

1) 硅酸盐水泥: 试验所用水泥为广州珠江水泥公司出品的越秀牌 P II52.5R 硅酸盐水泥, 其化学及矿物组成见表 1, 物理力学性能见表 2.

2) 乳化沥青: 本实验所用乳化沥青为壳牌(天津有限责任公司)阳离子乳化沥青, 其 1.18 mm 筛余量为 0.01%, 1 d 贮存稳定性为 0.3%, 5 d 贮存稳定性为 1.74%, 残留物含量为 60.14%; 所用的基质沥青为重交道路用石油沥青 AC90, 其针入度为 106, 溶解度为 99.6%, 25°C 延度为 104 cm, 软化点为 46°C .

3.2 试件制备

1) 试件的配合比. 所采用的水灰比为 0.67, 沥青与水泥的质量比分别为 1.0、0.9、0.7、0.5、0.3 和 0.2, 以乳化沥青中固体物含量为 60%计, 乳化沥青中 40%的水计入浆体的拌合水. 按照此配合比称取水泥和乳化沥青的质量.

2) 净浆拌制. 采用水泥乳化沥青砂浆搅拌机拌合浆体, 先将称量的乳化沥青和水加入搅拌锅中, 以 30 r/min 的转速搅拌, 并滴加几滴有机硅烷消泡剂消除液体表面的气泡, 然后将搅拌速度升至 $60\sim 80 \text{ r/min}$, 在此搅拌速度下缓慢加入水泥, 加完后再以 $120\sim 150 \text{ r/min}$ 的搅拌速度搅拌 2 min, 再将搅拌速度降低至 30 r/min 搅拌 30 s.

3) 试件成型. 试件为 $\Phi 75 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 圆柱体, 将拌好的水泥乳化沥青浆体浇入尺寸约为 $\Phi 75 \text{ mm} \times 170 \text{ mm}$ 的聚乙烯塑料管中, 保证试件高度大于 160 mm. 在室温下养护 1 d 后, 将试件连通塑料管一起放入塑料桶中用湿毛巾覆盖在试件上, 再用保鲜

表 1 硅酸盐水泥的物理力学性能

比表面积 (m^2/kg)	标准稠度需水量 (%)	抗折强度 (28 d)/MPa	抗压强度 (28 d)/MPa
338	27.1	9.2	59.3

表 2 硅酸盐水泥的化学与物相组成

成分	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	其他
含量	21.20	65.66	5.43	3.87	0.87	0.91	4.01
矿物	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF			
含量	60.91	15.68	7.84	11.76			

膜将塑料桶口密封, 使试件在密封条件下养护 6 个月以上。

4) 试件切边. 将养护到龄期的试件用金刚砂锯片切割两端, 再用砂轮将两端面磨平, 并使两端面与轴向垂直。

3.3 组成分析

1) 试件溶解. 沿硬化 6 个月的水泥沥青净浆体试件轴向取一长条形试件约 8 g, 破碎成尺寸约为 5~7 mm 的颗粒, 40°C 下干燥至恒重, 再将其溶解在三氯乙烯中, 每隔一天更新一次溶剂, 直到溶剂颜色变浅. 然后在 40°C 下干燥至恒重, 称取溶解前后的质量, 按下式计算试件中沥青含量(质量百分数):

$$M_a = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100, \quad (20)$$

式中, m_0 —试件的初始质量, g;

m —沥青完全溶出后试件的质量, g;

M_a —硬化浆体试件中沥青含量, %。

2) 水化度分析. 称取一定质量的沥青被完全溶去后的干燥粉末, 将其放入 105°C 的烘箱中加热至恒重, 然后称取 2 g 左右的样品放入陶瓷干锅中, 在 1000°C 的高温煅烧炉中煅烧至恒重, 在干燥器中冷却到室温时称其质量. 按下式计算试件中水泥的水化度:

$$\alpha = \frac{W_n}{C} = \frac{m_2 - m_1}{0.24 \cdot m_2}, \quad (21)$$

式中, W_n —浆体中的化学结合水, g;

m_1 —煅烧前试样的质量, g;

m_2 —煅烧后试样的质量, g;

α —硬化浆体试件中水泥水化度, %。

3) 物相分析. 试件中沥青被完全溶解除去后, 得到干燥粉末, 在 105°C 下烘干后, 采用德国布鲁克公司出品的 D8-ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪进行试件中的物相分析, 仪器参数: 电压: 40 kV; 电流: 40 mA; 速度: 8°/min, 每步 0.02°。

(4) 在硬化水泥-沥青浆体试件中取一小块, 对其进行环境扫描电子显微镜(SEM)和能谱分析. 采用 FEI 公司生产的 Quanta 200 型环境 SEM, 加速电压为 200 V~30 KV, 放大倍数为 25~200000, 分辨率为 3.5 nm. 随机配置能量色散 X 射线谱仪(EDAX)Genesis 2000 X-射线能谱仪, 谱仪分辨率<131 eV。

4 结果与讨论

4.1 硬化水泥乳化沥青浆体的物相组成

1) 沥青含量测试

采用三氯乙烯溶解法, 测得的硬化浆体中沥青含量如表 3 所示, 可以看到, 硬化浆体中沥青含量测试值与新拌浆体中沥青含量的计算值很相近, 这说明用三氯乙烯溶解法可以测试硬化水泥乳化沥青浆体中的沥青含量. 表 3 中硬化浆体的测试值比由配合比得出的新拌浆体计算值略高, 其原因可能与石油沥青中一些有机化合物的极性基团与 Na^+ , K^+ 和 Ca^{+2} 等离子形成有机盐或络合物有关。

2) 水化度确定

通过硬化水泥乳化沥青砂浆中的沥青溶解除去后的残渣(无机相)的化学结合水测试, 由公式(21)计算的 5-9-1, 5-9-3, 5-9-5 等 3 个试件的水化度分别约为 0.95~0.99. 从图 1 中 X 射线衍射(XRD)图谱也可以看到, 沥青除去后的无机相的主要水化物为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 水化物凝胶, 钙矾石或单硫型硫铝酸钙的分解物, 只有很少量的没有水化的 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 因为水泥熟料的 4 种矿物中 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 水化速度最慢. 同时还可发现, 5-9-1 号试件中 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的衍射峰比 5-9-5 号试件略强, 这说明试件的石灰比越小, 水化度越高. 由此可得, 当水灰比为 0.67 时, 封闭养护 6 个月的试件中水泥接近完全水化, 水化度 α 可近似为 1.

3) 物相含量计算

根据表 3 中新拌浆体的配合比和水化度的测试结果, 再采用上述公式, 可以计算各种硬化水泥沥青浆体试件中各物相的体积分数, 例如, 对于表 3 中 5-9-1 号试件, 水灰比为 0.67, 取水化度 $\alpha=1$, 则各物相的体积分数计算如下:

由公式(1)得新拌浆体中水的体积分数

表 3 0.67 水灰比的硬化浆体试件中各物相的分布

编号	沥青比	乳化沥青 (g)	水泥 (g)	水 (g)	沥青含量 (%, 重量比)		误差 (%)
					计算值	测试值	
5-9-1	1.0	166.67	100	0	37.5	38.32	2.2
5-9-2	0.9	150.00	100	7.00	35.02	35.89	2.48
5-9-3	0.7	116.67	100	20.33	29.54	30.34	2.71
5-9-4	0.5	83.33	100	33.67	23.04	23.79	3.26
5-9-5	0.3	50.00	100	47.00	15.23	15.52	1.90
5-9-6	0.2	33.33	100	53.67	10.70	10.91	1.96

图1 硬化水泥乳化沥青浆体中无机相的XRD图谱

$$p = 0.67 / (0.67 + 1/3.12) = 0.676;$$

由公式(7)得新拌浆体中水泥浆的体积分数

$$V_{CP,0} = 0.67 + 0.32 / (0.67 + 0.32 + 0.98) = 0.5025;$$

新拌浆体中固体沥青相的体积分数

$$V_{ap} = 1 - V_{CP,0} = 1 - 0.5025 = 49.75\%;$$

由公式(13)得硬化浆体中水化物的体积分数

$$V_{CH} = 2.12 \times (1 - 0.676) \times 1.0 \times 0.503 = 34.55\%;$$

由公式(10)得毛细孔的体积分数

$$V_{cp} = 0.503 \times [0.676 - 1.32 \times (1 - 0.676)] = 12.49\%;$$

由公式(12)的化学收缩的体积分数

$$V_{cs} = 0.20 \times 0.503 \times (1 - 0.676) = 3.2\%$$

因此,硬化浆体中水泥水化物(包括凝胶孔)的体积分数

$$V_h = 34.55 / (34.55 + 49.75) = 41.0\%;$$

硬化浆体中沥青相的体积分数

$$V_{ac} = 49.7 / (34.55 + 49.7) = 59.0\%.$$

以此类推,可以分别计算其余5个不同沥青比硬化浆体试件中各物相的体积分数,计算结果见表4.表中数据表明,硬化水泥沥青浆体是由沥青和水泥水化物构成固体相的多孔材料,固体相中沥青体积分数随着沥青比减小而降低,当沥青比为0.7时,沥青的体积分数基本与水泥水化物的体积分数相等;

当沥青比大于0.7,沥青的体积分数超过50%,构成连续相,而水泥水化物是分散相;当沥青比小于0.7时,水泥水化物的体积分数超过50%,构成连续相,而沥青是分散相.

4) 物相含量的变化

根据公式(14)~(19),由于未水化水泥颗粒的密度大于水泥水化物的密度,因此,当水化度小于1.0时,硬化乳化沥青水泥浆体中水泥相的体积分数将随着水化度的减小而减少;当水灰比小于0.67时,由公式(13)计算所得的新拌水泥乳化沥青浆体中水泥浆的体积分数 $V_{cp,0}$ 减小,因而,硬化水泥乳化沥青浆体中水泥相的体积分数也减少.

4.2 硬化水泥乳化沥青浆体的微观结构

对硬化6个月多的水泥乳化沥青浆体进行了SEM和EDAX分析,试验结果如图2~7所示.

表4 0.67水灰比的硬化水泥沥青浆体中各物相的分布

编号	沥青比	硬化浆体中各物相的体积分数(%)			固相中两物相的体积分数(%)	
		沥青相	水化物	毛细孔	沥青相	水泥相
5-9-1	1.0	49.75	34.55	12.49	59.0	41.0
5-9-2	0.9	47.13	36.32	13.13	56.48	43.52
5-9-3	0.7	40.93	40.57	14.67	50.22	49.78
5-9-4	0.5	33.11	45.94	16.61	41.88	58.12
5-9-5	0.3	22.90	52.96	17.14	30.19	69.81
5-9-6	0.2	16.53	57.33	20.73	22.38	77.62

1) 5-9-1 试件

图 2(a)显示, 硬化水泥乳化沥青浆体是多孔性的, 内部含有很多孔隙和孔洞, 这些孔隙和孔洞无规分布在由沥青和水泥水化物构成的固体相中, 且孔壁被沥青覆盖; 图 2(b)显示, 硬化浆体中水泥水化物有片状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体和无定形的 C-S-H 凝胶等, 这些水泥水化物均被沥青所包裹; 图 2(c)和(d)中 EDAX 谱图说明凝胶态水化物表面包裹的沥青相质量(沥青中的主要元素是 C 和 H, 而 H 在 EADX 分析中不显示)达到 80%; 图 2(e)中 EDAX 谱图说明说明 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体表面也报过了一层沥青, 但其量小于凝胶态水化物表面的沥青量。

这些结果与表 4 中的计算结果一致, 证明了沥青比为 1.0 的硬化水泥乳化沥青浆体的微结构特征是:

图 2 (网络版彩图)5-9-1 号试件的 SEM 照片和 EDAX 图谱

沥青是连续相, 水泥水化物颗粒是分散相, 水泥水化物被沥青相完全包裹形成胶凝体, 在此胶凝体中分布着许多尺寸不一、形状不同的孔隙或孔洞, 而且孔壁也被沥青覆盖。

2) 5-9-2 试件

沥青比为 0.9 的 5-9-2 号试件的微结构特征与 5-9-1 号试件相同, 也是以沥青相为连续相, 只是含量略小, 但水泥水化物仍被沥青完全包裹, 如图 3 所示。

3) 5-9-3 试件

沥青比为 0.7 的 5-9-3 号试件的微结构与上述两种试件有所不同, 主要差别在于沥青相的含量和分布。如图 4 所示, 5-9-3 号试件中水泥水化物没有被沥青相完全包裹, 针状晶体清晰可见, 没有明显沥青聚集区, 而是沥青相与水泥水化物相互混杂在一起。

图 4(c)和(d)中的 EDAX 表明, 针状晶体水化物表面的沥青较少, 而凝胶态水化物表面的沥青相比较多。这些结果说明, 5-9-3 号试件的微结构特征是沥青相与水泥水化物相互混杂构成的多孔性胶凝体, 因为表 4 中的结果表明二者的体积分数基本相同。

4) 5-9-4 试件

图 5 给出了沥青比为 0.5 的 5-9-4 号试件的 SEM 照片和 EDAX 谱图, 将图 5(a)和(b)与图 3(a)和照片(b)对比, 就可发现在图 5(a)和(b)没有显现胶体态的沥青

图 3 (网络版彩图)5-9-2 号试件的 SEM 照片和 EDAX 图谱

图4 (网络版彩图)5-9-3号试件的SEM照片和EDAX图谱

图5 (网络版彩图)5-9-4号试件的SEM照片和EDAX图谱

相富集区,明确显现的是水化物晶体和水化物凝胶.图5(c)和(d)及其EDAX谱表明了两点:其一,表征沥青相的C元素量少了;其二,在晶态水化物表面覆盖的沥青相比凝胶态水化物表面的沥青相少,这与前述相同.根据SEM分析和表4中数据,沥青比为0.5的5-9-4号试件的微结构特征是以水泥水化物为连续相,

沥青相为分散相,嵌入在水泥水化物中,构成多孔的无机-有机复合胶凝体.

5) 5-9-5 试件

图6中的SEM照片和EDAX谱显示,沥青比为0.3的5-9-5号试件中沥青主要分布在孔壁,有少量嵌入在水泥水化物之中,因此,其微观结构特征与5-9-4相似,也是以水泥水化物为连续相,沥青为分散相,且大量沥青分布在孔壁,构成无机-有机复合胶凝体.

6) 5-9-6 试件

从图7可以看到,在沥青比为0.2的5-9-6号试件中水化物表面的沥青相极少,沥青主要分布在孔壁上.因此其微观结构与5-9-5号试件相同.水泥水化物构成连续相,沥青是分散相,且主要分布在孔壁上,而孔被水化物包裹.

综合上述微观结构分析结果,硬化水泥乳化沥青浆体的结构取决于沥青比,随着沥青比的变化,硬化浆体将呈现两种类型的物理结构.当沥青比大于0.7时,沥青相体积分数超过水泥水化物,硬化浆体是以沥青相为连续相、水泥水化物为分散相并被沥青完全包裹而构成的有机-无机复合胶凝体,这定义为I型结构;当沥青比小于0.7时,水泥水物体积分数超过沥青相,硬化浆体是以水泥水化物为连续相、沥青为分散相且被水化物包裹而构成的无机-有机复合胶凝体,这定义为II型结构.受篇幅所限,有关这些

图6 (网络版彩图)5-9-5号试件的SEM照片和EDAX图谱

图 7 (网络版彩图)5-9-6 号试件的 SEM 照片和 EDAX 图谱

结构形成的机制将另文发表。

4.3 硬化水泥乳化沥青浆体的物理结构模型

根据上述物相含量和微观结构的分析结果,运用复合材料的相关概念,可以建立两种硬化水泥乳化沥青浆体的物理结构模型。

1) I 型结构模型

I 型结构是以有机的沥青相为基体、水泥水化物和未水化水泥颗粒为增强相的有机-无机复合体结构,如图 8(a)所示。在此结构中,无论是晶态还是凝胶态水化物,均将水泥水化物简化为颗粒,水化物和未水化水泥颗粒分散在沥青基体之中,并将毛细孔隙和孔洞作为由沥青相和水泥相(包括水泥水化物和未水化水泥颗粒)构成的复合胶凝体中的孔隙,因为孔壁是富含沥青的有机-无机复合胶凝体,它不同于硬化

纯水泥浆中的毛细孔隙。因此, I 型结构的主要参数有水泥相体积分数、总孔隙率(包括毛细孔隙和孔洞)和吸水孔隙率(连通且可毛细吸水的孔隙)。这三个主要参数对硬化水泥乳化沥青浆体的物理、力学和耐久性能有较大影响。

2) II 型结构模型

如图 8(b)所示, II 型结构是以无机的水泥相(包括水泥水化物和未水化水泥颗粒)为基体、由沥青乳粒凝聚的沥青膜或薄片为分散相的无机-有机复合体结构,沥青相主要嵌入水泥水化物中或富集在孔壁上。同样,将毛细孔隙和孔洞作为由水泥相和沥青相构成的复合胶凝体中的孔隙。因此, II 型结构的主要参数是沥青体积分数、总孔隙率和吸水孔隙率。

具有 II 型结构的硬化水泥乳化沥青浆体的力学行为具有水泥基材料的特征,如抗压强度和弹性模量较高、阻尼系数较小、变形能力较小等等。CRTS II 型板式无砟轨道结构中的砂浆充填层所用的水泥乳化沥青复合胶凝体就是这种结构。

5 结论

通过上述试验研究与分析,可以得出如下结论。

1) 水灰比为 0.67 时,由 P II52.5R 型硅酸盐水

图 8 (网络版彩图)硬化水泥乳化沥青浆体的 I 型(a)和 II 型(b)物理结构模型

泥、阳离子乳化沥青、水形成的水泥乳化沥青浆体在常温下养护 6 个月时, 水泥的水化度已接近完全水化.

2) 将硬化水泥乳化沥青浆体视为由沥青相和水泥相构成的多孔复合胶凝体, 用沥青的良溶剂可将硬化水泥乳化沥青浆体中的沥青与水泥相分离. 当水灰比一定时, 复合胶凝体中, 沥青相的体积分数和毛细孔隙率均随沥青比增加而增加, 水泥相随之减小.

3) 物相理论计算和微观分析均证明, 当沥青比大于 0.7 时, 沥青相体积分数大于水泥相体积分数, 成为复合胶凝体的连续相; 当沥青比小于 0.7 时, 水

泥相体积分数大于沥青相体积分数, 成为复合胶凝体的连续相.

4) 随着沥青比由小到大的变化, 可由两个物理模型表征硬化水泥乳化沥青浆体的物理结构. I 型结构模型: 沥青为基体, 水泥相为增强相, 水泥水化物和未水化水泥颗粒被沥青完全包裹, 其主要结构参数有水泥相体积分数、总孔隙率和吸水孔隙率; II 型结构模型: 水泥相为基体, 由沥青乳粒凝聚的沥青膜或薄片嵌入在水泥相中或富集在孔壁上, 其主要结构参数有沥青体积分数、总孔隙率和吸水孔隙率.

参考文献

- 1 Tetsuya A, Iwao M, Tsutomu M, et al. Cement Asphalt Ballast Grout Composition for Track. US Patent, 3867161, 1975-02-01
- 2 Brouwers H J H. The work of powers and brownyard revisited: Part 1. Cem Concr Res, 2004, 34: 1697–1716
- 3 Brouwers H J H. The work of powers and brownyard revisited: Part 2. Cem Concr Res, 2005, 35: 1922–1936
- 4 Hansen T C. Physical structure of hardened cement paste. A classical approach. Mater Struct, 1986, 19: 423–436
- 5 Powers T C, Brownayards T L. Studies of the Physical Properties of Hardened Cement Paste. Chicago: Portland Cement Association, Research Laboratories, 1948. 101–132, 249–336, 469–505, 549–602, 669–712, 845–880, 933–99
- 6 Powers T C. Physical properties of cement paste. In: Monograph 43, Vol.2. Washington D C: U S Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1963. 577–613
- 7 Kardon J B. Polymer-modified concrete: Review. J Mater Civ Eng, 1997, 9: 85–92
- 8 Gretz M, Plank J. An ESEM investigation of latex film formation in cement pore solution. Cem Concr Res, 2011, 41: 184–190
- 9 铁道部科技司. 铁路客运专线 CRTS I 型板式无砟轨道水泥乳化沥青砂浆暂行技术条件. 北京: 中国铁道出版社, 2008
- 10 铁道部科技司. 客运专线铁路 CRTS II 型板式无砟轨道水泥乳化沥青砂浆暂行技术条件. 北京: 中国铁道出版社, 2008
- 11 Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. Adv Colloid Interfac, 2009, 145: 42–82

Physical structure of hardened cement asphalt paste for the slab track of high-speed railway

DENG DeHua, TIAN Qing, LIU ZanQun, AI YongQiang & YUAN Qiang

School of Civil Engineering, Central South University, Changsha 410075, China

In the present paper, through the calculation based on Powers' theories and models and the phase analyses by XRD, SEM and EDAX, the phase composition and microstructure of hardened cement asphalt pastes were studied. The results showed that the phase composition and microstructure of hardened cement asphalt pastes are dependent on both asphalt/cement and water/cement ratios. The two physical models for the microstructure of hardened cement asphalt pastes with different asphalt/cement ratios are proposed. I type structure model is characterized by the asphalt matrix and the disperse phases of cement hydrates. II type structure model is characterized by the matrix of cement hydrates and the disperse asphalt agglomerates. These models will contribute to the researches of the mechanical properties and degradation mechanism of cement asphalt mortars.

hardened cement asphalt paste, phase composition, physical structure, structure models, high-speed railroad

doi: 10.1360/N092014-00100