第 48 卷第 5 期
2020 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 5
May，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190504

长期高温水热条件下活性粉末混凝土的水化规律

赵秦仪[1]，何 兵[1]，崔晓昱[2]，侯剑桥[1]，崔 崇[1]，马海龙[3]

(1. 南京理工大学材料科学与工程学院，南京 210094；2. 苏州混凝土水泥制品研究院有限公司，江苏 苏州 215004；
3. 宁夏大学民族预科教育学院，银川 750002)

摘 要：以 0.21 的水灰比成型活性粉末混凝土(RPC)基体，研究低水灰比 RPC 基体水化相在高温蒸压养护条件下的长期水化规律。采用酸不溶物含量表征基体的水化程度，采用显微维氏硬度表征 RPC 基体在养护过程中的结构性能，并通过 X 射线粉末衍射与扫描电子显微镜/能量色散谱分析 RPC 基体的物相与形貌变化。结果表明：高温蒸压养护过程中，RPC 基体水化程度在 0~96 h 的养护期内快速提升，硬度随养护时间增加提升明显；长期养护时(168~312 h)，基体的水化速率缓慢，基体内水泥熟料的水化趋于停滞。长期高温蒸压养护过程中，低水灰比 RPC 基体中晶态水化产物极少，由于缺乏晶态转化的空间，基体中的絮状水化硅酸钙凝胶无明显晶化现象，在长期高温水热条件下具有良好的稳定性，在核废料存储材料领域具有应用前景。

关键词：低水灰比；活性粉末混凝土；长期水热条件；水化程度；水化硅酸钙凝胶
中图分类号：TU-52　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)05–0665–10
网络出版时间：2020–03–06



Hydration of Reactive Powder Concrete Matrix under Long-Term Hydrothermal Condition

ZHAO Qinyi[1], *HE Bing*[1], *CUI Xiaoyu*[2], *HOU Jianqiao*[1], *CUI Chong*[1], *MA Hailong*[3]
(1. Nanjing University of Science and Technology, Materials Science and Engineering, Nanjing 210094, China;
2. Suzhou Concrete and Cement Products Research Institute Co. Ltd, Suzhou 215004, Jiangsu, China;
3. Ningxia University National Preparatory School of Education, Yinchuan 750002, China)

Abstract: A reactive powder concrete (RPC) matrix with a low water to cement ratio of 0.21 was prepared. The hydration of the RPC matrixes under long-term hydrothermal condition was investigated. The insoluble matter of the RPC matrix was examined to characterize its hydration level. The structural property of the RPC matrix was characterized using the Vickers hardness meter. The phase composition and morphology of the RPC matrix were characterized using X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy/energy dispersive spectrometry. Under the hydrothermal condition, the hydration level of the RPC matrix increases during the autoclaved curing for 0–96 h, and the Vickers hardness of the RPC matrix also increases. The hydration rate of the RPC matrix is rather low, and the hydration of the clinker in the matrix becomes stopped during the long-term autoclaved curing (*i.e.*, 168–312 h). In addition, there are a few crystalline hydrates in the RPC matrix cured for long-term, and the flocculent calcium silicate hydrates gel cannot be transferred to their crystalline forms due to the lack of space for the crystallization. The RPC matrix with a low water to cement ratio has a great stability under the long-term hydrothermal condition and a promising potential to be used as nuclear waste keeping materials.

Keywords: low water to cement ratio; reactive powder concrete; long-term hydrothermal condition; hydration level; calcium silicate hydrates gel

活性粉末混凝土(RPC)材料是一种新型的无机非金属复合材料，其原料通常包含水泥、硅灰、粗石英粉(150~600 μm)、细石英粉(10 μm 左右)、增强纤维、水及减水剂等，与常规混凝土材料相比，具有高强度、高韧性、高耐久性与高温度适应性等特点[1]。目前，国内外科研工作者在 RPC 研制方面进

收稿日期：2019–07–15。　修订日期：2019–09–20。
基金项目：国家自然基金项目(51772153，51468053)。
第一作者：赵秦仪(1992—)，男，博士研究生。
通信作者：崔 崇(1957—)，男，硕士，教授。

Received date: 2019–07–15.　**Revised date:** 2019–09–20.
First author: ZHAO Qinyi (1992–), male, Doctoral candidate.
E-mail: 251222834@qq.com
Correspondent author: CUI Chong (1957–), male, Master, Professor.
E-mail: cuichong@njust.edu.cn

行了不断探索，利用各种材料对 RPC 胶凝材料进行改性研究，并对 RPC 中的水化反应及水化相进行了研究。

水泥基材料的主要水化相包括氢氧化钙、无定形的水化硅酸钙(C-S-H)与其他含铝水化产物。其中，作为主要凝胶相基体的 C-S-H 的结构与水化特征对水泥基材料的性能与水化过程研究具有重要意义。Taylor[2]就 C-S-H 的结构做出了详细的描述，指出在水热合成条件下所得的 C-S-H 为结晶度不好的晶相，主要以凝胶态存在，用 C-S-H 凝胶来表示。对于 C-S-H 凝胶的结构与模型，国内外学者进行了大量的研究。Constantinids[3]对硬化水泥浆体中水化产物的微观性能研究进行了综述，发现这类水化产物中存在高密度 C-S-H 与低密度 C-S-H 两种水化相。另外，Richardson[4]研究了 Portland 水泥在 55 ℃水化产物的结构，并发现 C-S-H 在水泥水化后的两种形态，即内部水化产物和外部水化产物，内部水化产物 C-S-H 具有均匀细小的晶体形态，而外部水化产物为纤维状。Jennings[5–6]总结了水泥基材料水化相相关的研究，并提出了 C-S-H 纳米结构的凝胶模型(CM-I 和 CM-II 模型)，他认为基体中的 C-S-H 主要由固形 C-S-H 与内含水组成 5 nm 左右的结构单元，可通过散体力学进行研究，由此结构单元组合形成相关的 C-S-H 物相，内部存在不同尺度的含水孔道。CM 模型的提出，为水泥基材料微观结构与宏观性能之间的定量关系建立了理论依据。

不同的养护制度对 RPC 中的早期水化过程与机械性能有显著影响。黄政宇等[7]和吴炎海等[8]成功制备出 200~300 MPa 的 RPC 材料，并对不同养护条件下 RPC 的强度进行了研究，结果表明热水养护与 200 ℃高温蒸汽养护能够提高 RPC 的强度[9]。袁也等[10]研究高热干热养护对 RPC 强度的影响，结果表明 250 ℃条件下 RPC 抗压性能最优。周巧琴等[11]研究了不同养护制度下 RPC 中水化相的形貌，相对于热水与高温养护，高温蒸汽养护的 RPC 具有最致密的结构。龙广成等[12]对长期 95 ℃热水养护下的 RPC 强度及水化物的形貌进行研究，在长期热水养护下，RPC 的抗渗性优异，且基体基本不发生膨胀。总体上，提高养护温度可加速 RPC 中的火山灰反应，进而快速提升 RPC 的早期机械性能[2, 13–14]。对 RPC 中的物相变化，Rashad 等[15]对不同养护温度下的混凝土进行 X 射线粉末衍射(XRD)分析，发现较多的 α-石英衍射峰，且仍有未反应的水泥熟料 C_3S、C_2S 衍射峰。Fei Ren[16]列出了 RPC 试样在 90℃养护后 19 种可能的水化产物物相，提出其中 9 种物相是不确定相，从 XRD 谱中也可以看出仍然含有未水化的水泥熟料 C_3S、C_2S 衍射峰。总体上，对 RPC 中水化物的物相变化仍有诸多疑问，而且对于高温养护，不同学者均发现 RPC 存在后期强度下降的趋势[8–9]，因此，建立 RPC 中水化相的长期水化模型，对 RPC 的养护制度研究具有重要意义。

高放射性核废料(乏燃料)由于放射性同位素衰变，会产生快中子、X 射线、γ 射线与大量热量[17]，混凝土作为轻元素与重元素相结合的材料，对中子，X 射线与 γ 射线均有良好的防护效果[18–19]。通常认为，核废料长期释放衰变热，在混凝土内形成温度梯度并改变其应力场，使其力学性能劣化，是核废料存储混凝土失效的主要原因[20–21]。张璐等[22]以抗拉强度随时间的变化规律为评判标准，评估了纤维混凝土核废料贮存容器的可靠度，并采用 ANSYS 软件分析了容器在 300 a 服役期内时变衰变热-力耦合作用下的温度应力，认为纤维混凝土材料自身劣化是贮存容器耐久性下降的重要因素。因此，具有高强度、低渗透性与良好耐久性的 RPC 是核废料防护领域的优选材料[23–24]。另外，王青海的研究表明，核废料贮存室核心区域温度在 100~160 ℃之间[25]，与水热环境具有类似的外界条件，研究 RPC 的水化相基体在长期水热环境下的水化规律，对 RPC 在核废料防护的耐久性评估具有重要意义。

目前国内外对 RPC 在短期(0~48 h)高温水热条件下的水化相和性能研究较多[26–27]，但对 RPC 长时间(>168 h)高温水热条件下性能和水化相变化的研究较少[24]，对低水灰比 RPC 水化相基体的水化过程缺乏定量的研究。RPC 中，通常包含惰性骨料与水化相基体，为了更好地研究 RPC 水化相基体的水化特征，课题在制备 RPC 时避免使用粗石英粉，提高 RPC 水化相基体的比例，以此研究 RPC 基体在高温蒸压养护下的水化相及微观形貌变化，通过基体试样的显微 Vickers 硬度说明水化反应对 RPC 性能的影响，并采用盐酸不溶物定量分析 RPC 基体中水化物的含量。另外，为避免 XRD 分析过程中石英衍射峰的干扰[15]，使用非晶态的熔炼石英粉代替细石英粉，减少 XRD 分析时 α-石英衍射峰的干扰。

1 实验

1.1 原料、成型与养护制度

图 1 为磨细熔炼石英粉的物相与粒度测试结果，磨细熔炼石英粉为非晶态物质，激光粒度测试

结果表明其 D_{90} 为 7.5 μm，与传统 RPC 成分中的细石英粉相比具有相近的粒度与反应活性。混合胶凝材料按照水泥、硅灰、石英粉、水、减水剂的质量比为 1:0.30:0.37:0.21:0.02 拌和，混合料钙硅比为 0.79，拌合水灰比为 0.21。RPC 基体试样采用的原材料如表 1 所示。

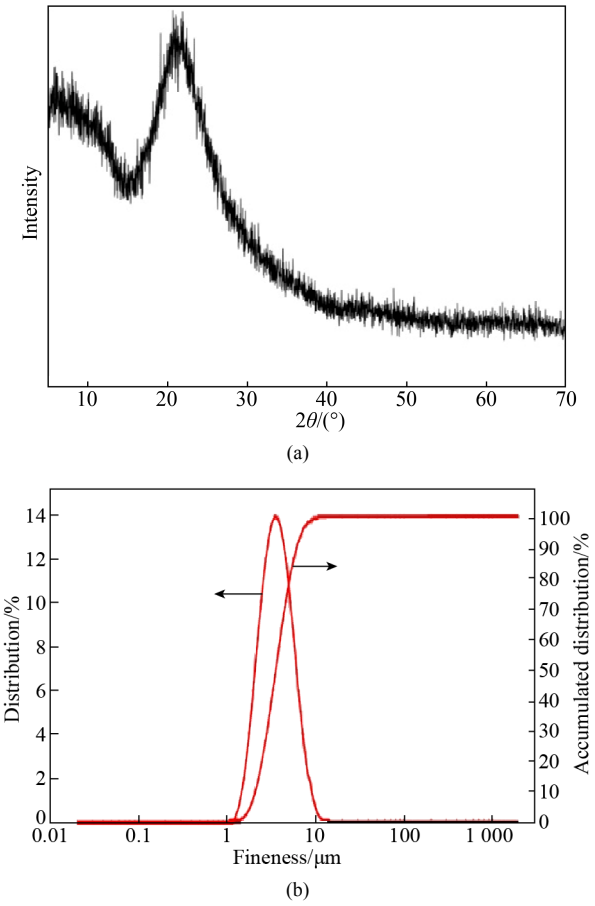


图 1　熔炼石英粉 XRD 谱及激光粒度分布

Fig. 1　XRD patterns and fineness of the fused quartz powder

表 1　所用原料成分及性能

Table 1　Ingredients and properties of raw materials

Material	Mass/g				Fineness/μm
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	
Cement	64.0	20.3	5.6	3.3	5–45
Silica fume	0.3	93.9	0.9	0.6	0.1–0.3
Crushed-fused quartz powder	0.0	99.8	0.0	0.0	0.5–7.5

RPC 基体试样成型过程中，按水泥、硅灰和磨细熔炼石英粉的顺序将原料添加到搅拌锅中，在搅拌过程中，将水与减水剂混合倒入搅拌锅中。搅拌 20 min 后，原料基本混合均匀并呈浆体状。采用水泥胶砂振动台 GZ-85 振动成型，成型模具为 3×3 联，成型尺寸为 30 mm×30 mm×30 mm，成型后的试样在室温下放置 24 h 后拆模。

脱模的试样将在 25 ℃水中养护 48 h，然后在 90 ℃的高温养护箱中养护 24 h。预养护阶段完成后，在高温蒸压釜中养护，温度为 200 ℃，压力为 1.5 MPa，以 24 h 为一个养护周期。每个高温蒸压养护周期后，将测定试样的盐酸不溶物含量与显微维氏硬度(H_V)值，并采用 X 射线粉末衍射(XRD)与扫描电子显微镜(SEM)分析 RPC 基体的水化相变化。

1.2　测试方法

1.2.1　盐酸不溶物(RPC 基体的水化程度)　依据 GB/T 12960—2007《水泥组分的定量测定》采用盐酸溶液选择溶解法表征 RPC 基体的水化程度[28–29]。

1.2.2　显微 Vickers 硬度　用 432svd 型 Vickers 显微硬度仪测定 RPC 的力学性能 H_V。先将试样用型号为 W28 的水磨砂在磨抛机上研磨 5 min，再在喷有金刚石抛光剂的抛光布上抛光 5 min，然后在抛光的表面涂上一层石墨，以增加测量压痕时的背底亮度。

为避免 RPC 基体不同物相硬度的影响，选择的原材料(硅灰、熔炼石英分)颗粒粒径小于 7.5 μm，压痕大小在 60~100 μm 之间，单个压痕区域包含足够数量的硅灰、熔炼石英粉与 C-S-H 凝胶。对单个样品取 20 个测试点，采用 20 个测试值的平均值作为试样的 H_V 值。以 5 N 的载荷将顶角为 136°的金刚石方形锥压入试样表面，保荷时间为 10 s。

1.2.3　物相及形貌测试　采用德国 Bruker 公司的 Bruker-AXS D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析物相，Cu 靶(K_α，λ=0.154 18 nm)，管电压 40 kV，管电流 40 mA，扫描范围 5°~60°，步长 0.02°，扫描速率 6(°)/min。

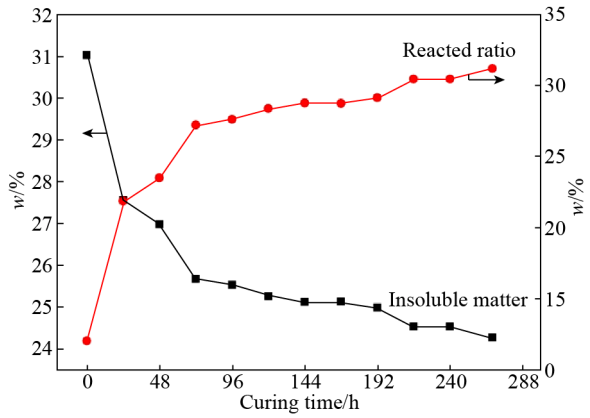
采用美国 Quant 250FEG 型和日本 Su8010 型扫描电子显微镜观察 RPC 试样断口的微观形貌，并利用色散谱(EDS)半定量表征 RPC 基体特定区域的成分。

2　结果与讨论

2.1　RPC 水化程度变化规律

图 2 为 RPC 试样经高温蒸压养护不同时间后的酸不溶物含量与硅灰\熔炼石英粉总体反应率变化曲线。在前 3 个蒸压养护周期内(0~72 h)，RPC 基体的酸不溶物含量降低明显，硅灰与熔炼石英粉的反应率由初始值(12.02%)上升至 72 h 养护后的 27.20%，RPC 基体中的水化反应速率较快，基体的水化程度快速增加；养护时间达 96 h 后，RPC 基体酸不溶物含量的降低速率非常缓慢，与之对应的，

基体中硅灰/熔炼石英粉反应率的增加也趋于缓慢。总体上，长期蒸压养护时，基体中硅灰/熔炼石英粉的水化程度呈缓慢增加趋势，经过蒸压养护 96 h 的 RPC 基体可缓慢而平稳的进行水化反应。



w is mass fraction.

图 2 试样高温蒸压养护条件下的酸不溶物与硅灰/熔炼石英粉反应率

Fig. 2 Insoluble matters of the RPC matrix and reacted ratio of the silica fume and fused quartz powder in the RPC matrix cured in hydrothermal condition

RPC 基体内的水化主要在水泥熟料—C-S-H 基体的界面与硅灰/熔炼石英粉—C-S-H 基体的界面进行[30–31]，通过钙离子、硅酸根离子与氢氧根离子在界面与 C-S-H 基体中的扩散不断推进 RPC 基体的水化程度。通过酸不溶物含量，课题表征了 RPC 基体中硅灰/熔炼石英粉与 C-S-H 基体界面的水化率，在前 72 h 的蒸压养护过程中，硅灰/熔炼石英粉处于快速水化阶段，这可能是由于 RPC 基体中微观凝胶孔道[4–5]中的水分提供了硅质微集料表面质子化的条件，在高温下促进了硅灰/熔炼石英粉的质子化与钙硅反应。经过 96 h 的养护后，RPC 基体中硅质微集料附近微观凝胶孔道中的水分子不足以供应微集料的快速水化，硅灰/熔炼石英粉水化形成 C-S-H 时的质子化过程主要由 C-S-H 基体的内部扩散控制，硅灰/熔炼石英粉的水化将缓慢而平稳的进行。因此在长期蒸压养护时，RPC 基体的酸不溶物含量(未水化的硅灰/熔炼石英粉)将随养护时间增加缓慢减少，而硅灰与石英粉的反应数量越多，RPC 中的水化相也越多，RPC 基体的水化程度在长期蒸压养护时不断提升。

图 3 为 RPC 基体的力学性能。结果表明：在 200 ℃高温蒸压养护条件下，随着养护周期的增加，RPC 基体试样的 VICKERS 值增加。RPC 基体的 Vickers 硬度变化规律与其硅灰/熔炼石英粉的反应率的变化规律相似，高温蒸压养护 0~96 h 内，基体的硬度明显增加，养护 24 h 后，试样的 H_V 值为 142 MPa，养护 96 h 后，Vickers 硬度达 175 MPa；随着养护时间的进一步增加，Vickers 硬度提升缓慢，长时间养护后(168~264 h)，基体的硬度值在 170 MPa 到 190 MPa 之间。另外，蒸压养护时间超过 168 h 以后，RPC 基体的 Vickers 硬度测试值波动较大，分布离散性增强，反映了 RPC 基体的脆性增大。

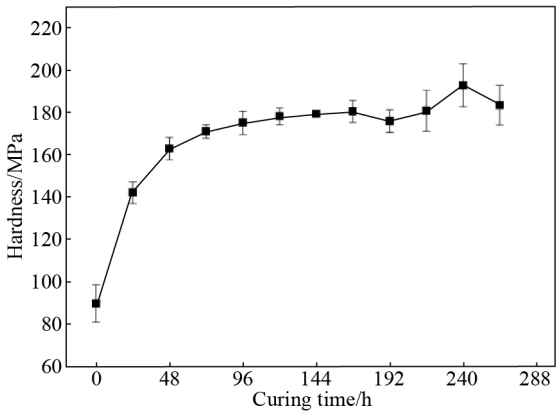


图 3 高温蒸压养护后试样的 Vickers 硬度

Fig. 3 Vickers hardness of the RPC matrix cured under hydrothermal condition

高温蒸压养护条件下，RPC 基体的硬度与水化程度呈现一定的相关性。蒸压养护前，C-S-H 凝胶等凝胶相较少，RPC 基体的胶凝强度较低，且可能存在较多含水的微观孔隙，硬度值较低且波动大；在 0~72 h 的蒸压养护期内，RPC 基体的水化程度快速提升，C-S-H 凝胶含量明显增多，基体的胶凝强度显著提高，形成的 C-S-H 凝胶填充了部分微观孔隙，提升了基体的硬度；养护 96 h 后，RPC 基体的胶凝强度接近饱和，Vickers 硬度达到较高水平，同时 RPC 基体中的 C-S-H 凝胶形成缓慢，因此其 Vickers 硬度变化趋于稳定；长时间养护时(>168 h)，RPC 基体中硅灰/熔炼石英粉的水化程度增加缓慢，但基体的硬度在缓慢提升的同时出现较大波动。一方面 RPC 基体在长期水化时，水化物逐渐填充 RPC 中的毛细孔道等自身缺陷，使基体变得更加致密，提升了基体的硬度(见图 3)；另一方面，侯剑桥[24]等发现 RPC 在长期水热养护过程中伴随体积膨胀，并解释了膨胀原因，由于 RPC 基体的微膨胀，在基体中将形成不均匀应力场，长期蒸压养护下 RPC 基体硬度波动增加可能是由基体的膨胀应力引起。

高温蒸压养护条件下，RPC 基体的水化呈先快后慢的规律，长期养护时，RPC 基体虽然水化速率

稳定，但存在脆性增大的问题，因此高温水热条件下的 RPC 基体的长期水化过程对其长期性能具有重要意义。

2.2　RPC 基体水化相变化规律

经过 0~240 h 高温蒸压养护的 RPC 基体的 XRD 物相分析结果如图 4a 所示。图 4b 为图 4a 中 2θ 在 26°~36°之间的衍射峰细节。从图 4a 可以看出：未经过蒸压养护的 RPC 基体(0 h 试样)中主要为未水化的水泥矿物相 C_3S，C_2S 与铁铝酸四钙(C_4AF)，同时也存在强度较弱的氢氧化钙(CH)相的衍射峰；蒸压养护 24 h 后，RPC 基体的 XRD 谱中出现了明显的 0.283 nm 的 C-S-H (PDF#34-0002)衍射峰；养护时间超过 168 h 时，RPC 基体中出现了微弱的石英衍射峰；经过 240 h 的养护后，总体上 RPC 基体表现出无定形化的特征，在 2θ=10°~15°的区间内背底增加，但 RPC 基体中仍然存在 C_3S 和 C_2S 的衍射峰，与 0 h 试样中对应物相的衍射峰相比有明显的宽化与弱化。另外，CH 的 0.263 nm 和 0.193 nm 衍射峰被水泥熟料的衍射峰掩盖，仅在未蒸压养护的 RPC 基体谱线中存在微弱的 0.490 nm 衍射峰，这主要是因为早期水化产物 CH 与硅灰、熔炼石英粉中的活性物质发生溶解结晶反应[18]，且在蒸压养护过程中快速反应，因此后续的 XRD 谱中无法检测出 RPC 基体中的 CH 相。

从图 4b 可以看出：在 0.307 nm (C-S-H 衍射峰位置)虚线处，随着蒸压养护时间的增加，该处衍射强度呈增强趋势，养护时间超过 144 h 的 RPC 基体在该处有明显的突起。在前 96 h 的养护期内，RPC 基体中 C_3S 在 0.278，0.274 nm 与 0.261 nm 处的衍射峰强度有明显的下降趋势。另外，在蒸压养护过程中，C_4AF 相在 0.264 nm 处的衍射峰强度较为稳定，表现出难以水化的性质。

为研究 RPC 基体物相在高温蒸压养护过程中的具体变化，对图 4 中 C_3S 与 C_4AF 的主要衍射峰相对强度进行了汇总，其结果如图 5 所示。总体上，C_3S 在 0.277 nm 与 0.274 nm 处的衍射峰强度随养护时间的增加有下降趋势，在 0~48 h 内下降明显，但在 168 h 以上的养护期内峰强变化不大，另外，C_3S 在 0.304 nm 处的衍射强度在养护初期没有明显下降，这可能与水化形成的 C-S-H 在 0.307 nm 存在弥散的衍射峰有关。因此，蒸压养护条件下，RPC 基体中的 C_3S 可在 0~48 h 内快速水化，但与硅灰/熔炼石英粉的水化过程相比，C_3S 的快速水化期更短，而长期养护时，C_3S 的水化受到阻碍，不能完全水化。另外，C_4AF 相的衍射峰强度仅在 0~24 h 的养护期内有明显下降，更长的蒸压养护时间并不能促进 RPC 基体中 C_4AF 相的水化，由于 0.264 nm 处也是 CH 相的衍射峰所在区域，因此 0~24 h 该处衍射

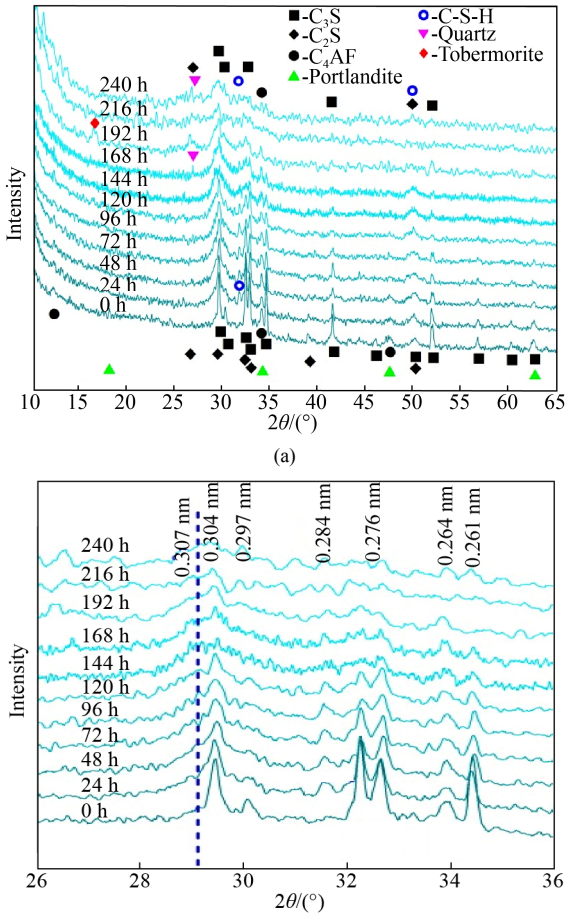


图 4　高温蒸压养护后 RPC 基体 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns of RPC matrixes cured under hydrothermal condition

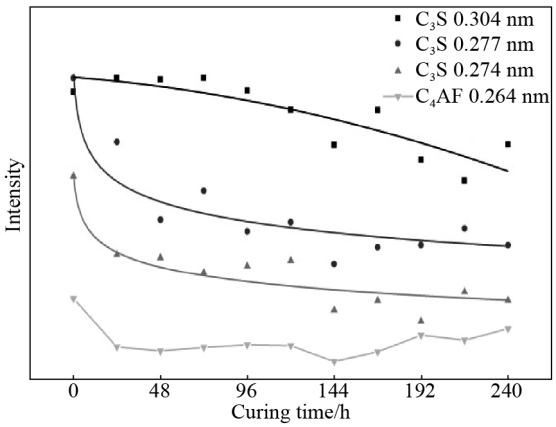


图 5　高温蒸压养护下 RPC 基体中水泥熟料衍射峰强度变化趋势

Fig. 5　Trends of diffraction peaks of clinker phases in RPC matrix cured under hydrothermal condition

峰强度的降低更有可能是由 CH 相提供，C_4AF 相在 RPC 基体中不具有充分的水化条件。

RPC 基体中水泥熟料在长期蒸压养护条件下水化受阻的主要原因是低水灰比 RPC 基体中毛细孔及其他孔隙中水含量较少。水泥熟料的水化需要消耗大量水分子，部分组分的水化反应式如下[31]：

$2C_3S+(6–8)H_2O→CSH+3CH$

$2C_3S+5H_2O→C_3S_2H_4+CH$

$C_4AF+22H_2O→C_4AH_{19}+Fe(OH)_3$

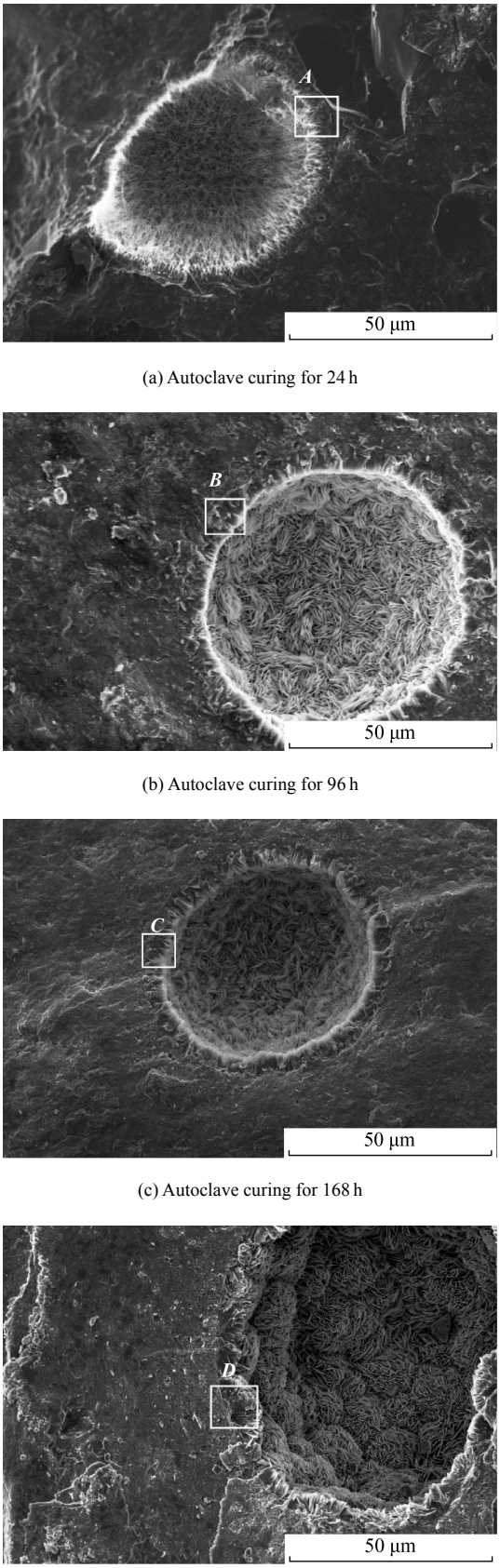
经过前期的快速水化，低水灰比 RPC 基体中微观孔隙中[4–5]的水快速消耗，而 RPC 良好的抗渗性使其在养护过程中很难从外界补充水分，因此在长期蒸压养护时 RPC 基体中的水泥熟料水化速率大大降低，而 RPC 中硅灰/熔炼石英粉的水化对水分子的消耗较少，因此快速水化期较长(0~72 h)，且在长期水热养护过程中形成 C-S-H 的速率明显快于水泥熟料的水化速率。另外，由于 C_4AF 在水化时相比 C_3S 与 C_2S 需要消耗更多的水，在低水灰比 RPC 基体中的水化非常困难。

利用 XRD 对 RPC 基体的物相在高温水热条件下的变化规律进行了分析。低水灰比 RPC 基体中，水泥熟料在 0~48 h 的蒸压养护期内水化反应较快，养护时间超过 168 h 后，由于 RPC 基体中孔隙水的消耗，水泥熟料的水化反应趋于停滞；另外，结合酸不溶物的结果分析，长期蒸压养护时，RPC 基体中硅灰/熔炼石英粉具有缓慢水化的条件，RPC 基体中的 C-S-H 可由硅灰/熔炼石英粉的水化而缓慢的形成。

另外，Glasser[32]认为具有合适钙硅比的 C-S-H 在长期水热条件下会自发转化为对应的晶态水化物。在图 4a 的结果中，虽然经过 192 h 蒸压养护的 RPC 基体样品的 XRD 谱中出现了托贝莫来石的衍射峰，但在其他养护时间甚至于 240 h 蒸压养护的 RPC 基体中均未能检测出托贝莫来石等晶态水化产物。采用的 RPC 总体钙硅比为 0.79，因此在经过快速水化期(0~96 h 蒸压养护)的 RPC 基体中应存在大量具有合适钙硅比的 C-S-H 凝胶，根据 Glasser 的研究，在长期蒸压养护下基体内将存在托贝莫来石等晶态水化产物，经 168 h 养护后 RPC 基体 XRD 中产生的石英峰也证明了无定形熔炼石英可在高温水热条件下转化为晶态石英，但 RPC 基体中的 C-S-H 并不能转化为对应的晶态水化产物。

2.3 RPC 基体微观形貌与成分变化规律

图 6 为较大尺度下(20~100 μm) RPC 的断口形



(a) Autoclave curing for 24 h

(b) Autoclave curing for 96 h

(c) Autoclave curing for 168 h

(d) Autoclave curing for 312 h

图 6 高温蒸压养护 RPC 基体断口 SEM 形貌

Fig. 6 SEM morphology of the RPC matrixes cured under hydrothermal condition

貌，为表征 RPC 基体中不同环境的水化过程，课题选取了包含引气孔的断口区域。从图 6 可以看出，引气孔以外区域的 RPC 基体结构致密，无宏观缺陷，可以看到未水化的水泥熟料和微集料分布于基体中。经过 24 h 的蒸压养护(图 6a)，引气孔中可见针状水化硅酸钙晶体；随着蒸压养护时间延长，气孔中结晶状水化硅酸钙晶体逐渐长大，由针状转变成片状并逐渐增厚(图 6b~图 6d)，但基体的变化并不明显；经过 312 h 的养护后，基体中仍然存在未水化的水泥熟料和微集料。

对图 6 引气孔中的针片状物相(*A*、*B*、*C*、*D* 区域)进行 EDS 能谱分析，实验结果见表 2。引气孔中针片状水化物的钙硅比在 0.73~0.98 之间，在高温水热条件下，这种针片状水化物被认为是托贝莫来石或硬硅钙石[33–34]。由于在该水化相中检测出了铝元素，因此在 RPC 基体引气孔中的这种水化物应为托贝莫来石。高温蒸压养护条件下，RPC 基体内的引气孔内存在液相，为一个封闭的高温蒸压环境，RPC 材料易溶解析出 Ca^{2+}和 $H_2[SiO_4]^{2-}$，两种离子之间产生相互作用，形成生长基元并在引气孔壁形核长大[35–36]。

表 2　图 6 所示 SEM 形貌中 A、B、C、D 区域的 EDS 能谱
Table 2　EDS results of the regions shown in Fig. 6

Area	Mass fraction *w*/%						Ca/Si ratio
	C	O	Mg	Al	Si	Ca	
A	4.40	49.62	0.19	0.00	19.05	26.74	0.98
B	6.50	42.99	0.05	0.07	24.39	26.00	0.74
C	4.50	67.45	0.83	0.87	13.31	13.92	0.73
D	5.65	65.14	1.14	1.09	12.89	14.09	0.76

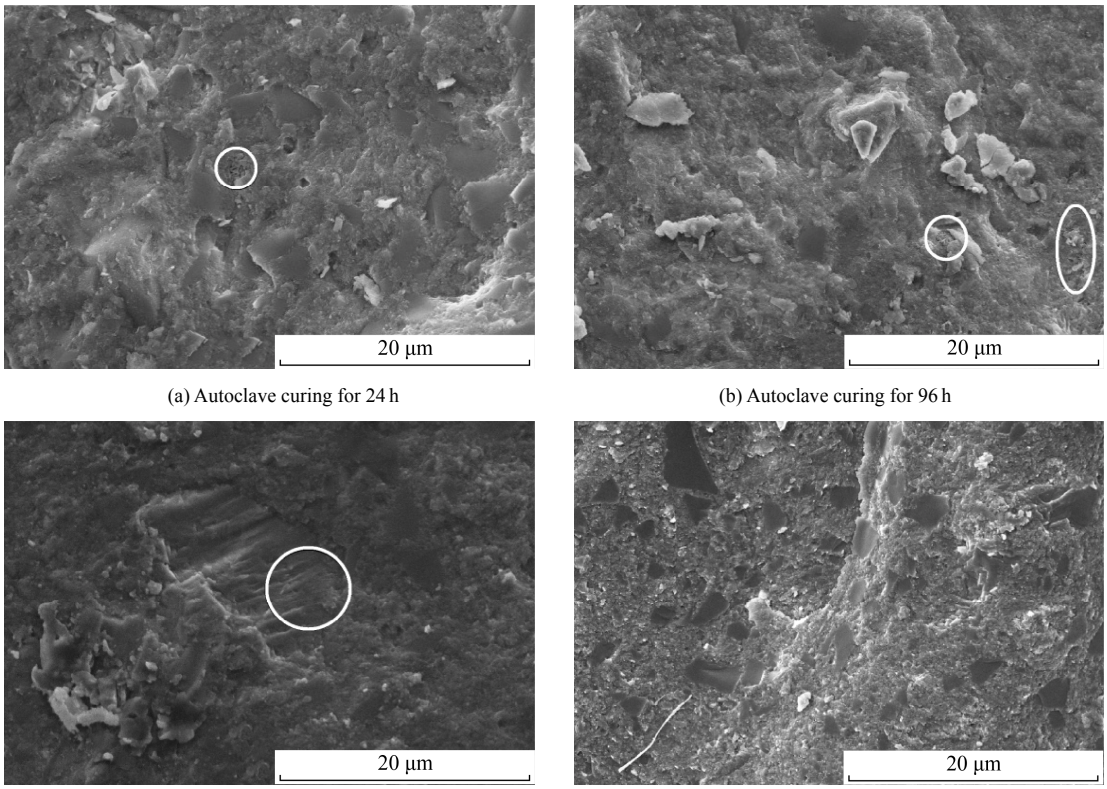
从图 6 还可以看出，在长时间高温蒸压养护条件下，RPC 基体主要由 C-S-H 胶凝的水泥熟料与微集料(硅灰/熔炼石英粉)组成，仅在引气孔中存在明显的晶态水化产物形貌。但图 6 并不能排除 RPC 基体中存在微晶水化产物的存在可能，因此对 RPC 基体较小尺度的 SEM 形貌进行了研究(见图 7 和图 8)。

在中等尺度上(10~50 μm)，RPC 基体中的水化物主要为絮状的 C-S-H 凝胶(图 7)，且在长期蒸压养护后仍然为 RPC 基体的主体形貌。但也有少数区域的水化物具有层片形貌(图 7a~图 7c 中圈出区域)，这类片状水化物主要集中于 RPC 基体毛细孔道、微集料及熟料表面，这些区域均可提供一定的水化物生长空间。高温蒸压养护过程中，这类存在于数个微米尺度下的水化物逐渐长大，并填充 RPC 基体中的毛细孔道，使 RPC 基体密实度提高，因此，在 312 h 蒸压养护后的样品(图 7d)中，难以找到各类毛细孔道以及具有这类片层形貌的水化产物。

图 8 表征了 1~10 μm 尺度下 RPC 基体中具有特殊形貌的水化产物，主要为图 7 中的片状水化物的微观形貌。可以看出，随养护时间增加，RPC 基体内这类层片状结构逐渐增厚，形成层片堆积结构(图 8b、图 8c)；当养护时间达到 312 h 时(图 8d)，水化物呈致密形态，但仍然保留部分层片状结构。总体上，RPC 基体内的这类片状水化物在蒸压养护过程中有致密化趋势，一定程度上填充 RPC 基体内的毛细孔道，使基体密实化，由于基体的致密化可提高其硬度[37]，长期蒸压养护可缓慢提高 RPC 基体的硬度(图 3)。

对图 8 中层片状水化物进行 EDS 能谱分析，实验结果见表 3。图 8a 中，层片状水化物的钙硅比为 3.23，高于一般的 RPC 基体理论钙硅比，考虑到 RPC 基体早期水化反应可生成氢氧化钙(CH)，CH 形貌多变[38]，但在水泥基体上常常呈现出层状定向堆叠构造[39–40]，而 CH 的沉淀形核对 C-S-H 凝胶的形成有贡献[31]，因此初步推断这部分水化物主要由 CH 和 C-S-H 凝胶组成。蒸压养护 96~312 h 时，基体的 EDS 能谱结果表明，RPC 基体中的层状水化产物钙硅比在 1.13~0.84 之间，另外，随养护时间的增加，在长期养护的 RPC 样品中(168 h，312 h)，SEM/EDS 手段无法找到钙硅比高于 3.00 的层片状水化物。

根据 RPC 基体中毛细孔道、微集料及熟料表面的少量层状水化物的 SEM/EDS 结果，蒸压养护初期，在这些区域存在的层状水化物为 CH 与 C-S-H 的混合物，蒸压养护过程中，这种形貌的水化物中的 CH 将逐渐反应，经过长时间的养护，这类水化物中的 CH 相将完全消失。对于这类水化物层片形貌的成因，课题从毛细孔及 RPC 基体中 CH 相两方面进行分析。RPC 基体的毛细孔道中，具有与图 6 引气孔中相似的液态环境，在蒸压养护下可在孔道中快速形成水化物并填充毛细孔道，图 7b、图 8d 中的层片形貌可能由这类水化物产生。对于 RPC 基体中早期水化形成的 CH 相，受密实基体的影响，CH 相表现为片状形貌[38]，蒸压养护时，CH 与 C-S-H 基体产生离子交换，将原位形成 C-S-H 并继承 CH 的片状形貌与取向，由此形成图 8a 与图 8b 中的形貌，而这类水化物的钙硅比往往也会偏高。

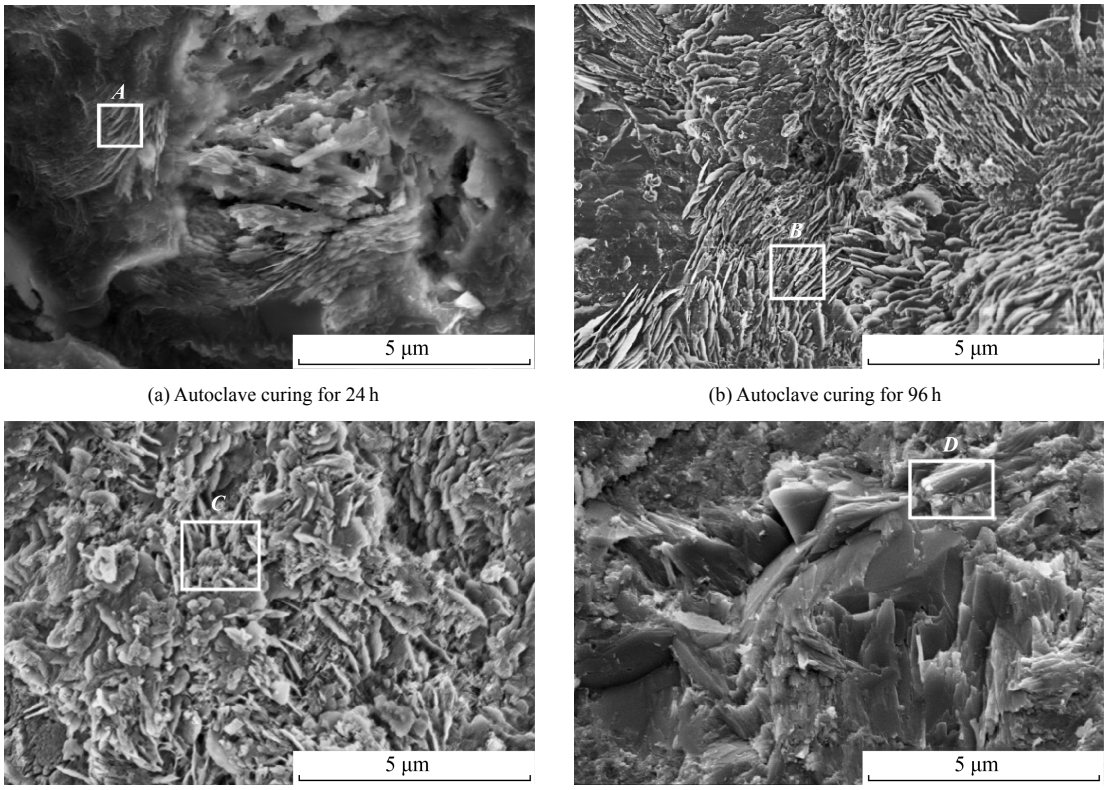


(a) Autoclave curing for 24 h (b) Autoclave curing for 96 h

(c) Autoclave curing for 168 h (d) Autoclave curing for 312 h

图 7 高温蒸压养护后 RPC 基体絮状水化物 SEM 形貌

Fig. 7 SEM morphology of flocculent hydrates in the RPC matrixes cured under hydrothermal condition



(a) Autoclave curing for 24 h (b) Autoclave curing for 96 h

(c) Autoclave curing for 168 h (d) Autoclave curing for 312 h

图 8 高温蒸压养护后 RPC 基体片状水化物 SEM 形貌

Fig. 8 SEM morphology of flocculent hydrates in the RPC matrixes cured under hydrothermal condition

表 3　图 8 中 *A*、*B*、*C*、*D* 处的 EDS 能谱

Table 3　EDS spectrum at area of *A*, *B*, *C* and *D* shown in Fig. 8

Area	*w*/%						Ca/Si ratio
	C	O	Al	Si	S	Ca	
A	15.81	49.75	0.56	5.79	1.33	26.76	3.23
B	4.59	47.58	0.80	17.59	0.89	28.55	1.13
C	4.51	59.37	1.46	13.51	2.79	18.37	0.95
D	4.84	50.85	1.06	19.36	0.66	23.23	0.84

RPC 基体中，除了图 6 引气孔与图 8 毛细孔中的这类层片状水化产物，绝大部分的水化相仍然为图 7 中具有絮状形貌的 C-S-H 凝胶。根据 Glasser[32]与 Blanc 等[41]的研究，钙硅比为 0.83、水灰比为 0.5 的浆体在 200 ℃高温蒸压养护下的最终水化产物为托贝莫来石，该过程中 C-S-H 凝胶向托贝莫来石转变是自发进行的，但相同钙硅比下 C-S-H 凝胶的密度比对应晶态水化物高[42]，其晶化过程是一个体积膨胀过程。对本课题研究的 0.21 水灰比 RPC 基体，若基体中的微集料与熟料完全水化，形成的 C-S-H 凝胶的化学式应为 $C_5S_{6.23}H_{5.13}$，与 11 Å 托贝莫来石相近，但在长期的高温蒸压养护过程中，0.21 水灰比 RPC 基体中的 C-S-H 凝胶非常稳定，没有明显的晶化趋势。对比图 6 引气孔与图 8 毛细孔中的层片状水化产物产生条件，在低水灰比 RPC 基体中，C-S-H 凝胶的晶化缺少液相与转化空间，对于 C-S-H 凝胶转化为晶态水化物的条件，需要在满足化学式与外界环境的条件下增加额外的水或者反应空间。因此，低水灰比 RPC 基体中的 C-S-H 凝胶在高温水热条件下具有很高的稳定性。

低水灰比 RPC 基体内引气孔与毛细孔中的水化物具有一定的晶态特性，长期处于水热条件下时，这类水化物可长大增厚，填充 RPC 基体内的毛细孔道与引气孔，增加 RPC 基体的密实度。而占 RPC 基体水化相绝大部分的 C-S-H 凝胶在高温水热条件下具有很高的稳定性，长期蒸压养护后没有明显的晶化现象。对于 RPC 基体内 C-S-H 凝胶在长期水热条件下晶化条件，有待进一步的研究。

3　结论

1) 高温蒸压养护时，RPC 基体中硅灰/熔炼石英粉在 0~72 h 内快速反应，其反应率由未蒸养时的 12.02%上升至养护 72 h 的 27.20%；长期蒸养时，随养护时间增加，硅灰/熔炼石英粉反应率与 RPC 基体内的 C-S-H 凝胶含量将缓慢增加。

2) RPC 基体的水化程度与其硬度成正相关，在蒸压养护 0~72 h 的快速水化期内，RPC 基体的硬度提升明显，长期养护时，RPC 基体的硬度随基体的水化程度增加而缓慢增加，但基体的脆性有一定程度的上升。

3) 低水灰比 RPC 基体内的 C_3S 在在蒸压养护 0~48 h 时段内可快速水化，但低水灰比 RPC 基体内含水有限，在长期养护时各水泥熟料的水化趋于停滞，C-S-H 含量则可由硅灰/熔炼石英粉的水化而缓慢增加。

4) 蒸压养护的 RPC 基体中，较大尺度下(20~100 μm)，引气孔中存在片状水化产物，较小尺度下(1~10 μm)，毛细孔及熟料、微集料表面也存在这类水化物，长期蒸压养护过程中这类片状水化产物可持续长大增厚，填充基体内的孔道使其逐渐致密化。

参考文献:

[1] RICHARD P, CHEYREZY M. Composition of reactive powder concretes[J]. Cem Concr Res, 1995, 25(7): 1501–1511.

[2] TAYLOR H F W. The Chemistry of Cements[M]. Academic Press, 1964: 1218–1219.

[3] CONSTANTINIDES G, ULM F J, VLIET K V. On the use of nanoindentation for cementitious materials[J]. Mater Struct, 2003, 36(3): 191–196.

[4] RICHARDSON I G, PORTENEUVE C B. Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in white Portland cement pastes hydrated at 55 ℃[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(12): 1571–1582.

[5] TENNIS P D, JENNINGS H M. Model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(6): 855–863.

[6] JENNINGS H M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(3): 275–289.

[7] 何峰, 黄政宇. 200~300 MPa 活性粉末混凝土(RPC)的配制技术研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2000(4): 3–7.
HE Feng, HUANG Zhengyu. Chin Concr Cem Prod (in Chinese), 2000(4): 3–7.

[8] 吴炎海, 何雁斌, 杨幼华, 等. 养护制度对活性粉末混凝土(RPC)强度的影响[J]. 福州大学学报, 2003, 31(5): 593–597.
WU Yanhai, HE Yanbin, YANG Youhua, et al. J Fuzhou Univ (in Chinese), 2003, 31(5): 593–597.

[9] 何峰, 黄政宇. 养护制度对活性粉末混凝土(RPC)强度的影响研究[J]. 混凝土, 2000(2): 31–34.
HE Feng, HUANG Zhengyu. Concrete (in Chinese), 2000(2): 31–34.

[10] 袁也. 150 ℃~400 ℃高温干热养护制度对活性粉末混凝土(RPC)力学性能的影响[D]. 北京交通大学, 2012.
YUAN Ye. Effect of high temperature dry heat curing system at 150–400 ℃ on mechanical properties of reactive powder concrete (RPC)[D]. Beijing Jiaotong University, 2012.

[11] 周巧琴, 蔡传荣, 何雁斌. 活性粉末混凝土(RPC)微观结构和强度[J]. 电子显微学报, 2003, 22(6): 594–595.
ZHOU Qiaoqin, CAI Chuanrong, HE Yanbin. J Electron Microscopy (in Chinese), 2003, 22(6): 594–595.

[12] 龙广成, 谢友均, 王培铭, 等. 活性粉末混凝土的性能与微细观结构[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(4): 456–461.
LONG Guangcheng, XIE Youjun, WANG Peiming, et al. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(4): 456–461.

[13] HÉLÈNE Z, CHEYREZY M, MARET V, et al. Investigation of hydration and pozzolanic reaction in Reactive Powder Concrete (RPC) using 29Si NMR[J]. Cem Concr Res, 1996, 26(1): 93–100.

[14] CHEYREZY M, MARET V, FROUIN L. Microstructural analysis of RPC (Reactive Powder Concrete)[J]. Cem Concr Res, 1995, 25(7): 1491–1500.

[15] RASHAD A M, ZEEDAN S R. A preliminary study of blended pastes of cement and quartz powder under the effect of elevated temperature[J]. Constr Build Mater, 2012, 29(4): 672–681.

[16] REN FEI, MATTUS C H, WANG J J, et al. Effect of projectile impact and penetration on the phase composition and microstructure of high performance concretes[J]. Cem Concr Compos, 2013(41): 1–8.

[17] 罗上庚. 放射性废物处理与处置[M]. 中国环境科学出版社, 2007.

[18] 沈威, 黄文熙, 闵盘荣. 水泥工艺学[M]. 武汉工业大学出版社, 1999.

[19] 罗云峰, 秦中华, 林东, 等. 普通混凝土核废料包装桶的制作难点及其对策[J]. 混凝土与水泥制品, 2007(4): 36–39.
LUO Yunfeng, QING Zhonghua, LING Dong, et al. Chin Concr Cem Prod (in Chinese), 2007(4): 36–39.

[20] CRAEYE B, SCHUTTER G D, HUMBEECK H V, et al. Early age behaviour of concrete supercontainers for radioactive waste disposal[J]. Nucl Eng Design, 2009, 239(1): 23–35.

[21] SCHAFFER M B. Toward a viable nuclear waste disposal program[J]. Energy Policy, 2011, 39(3): 1382–1388.

[22] 张璐, 赵文, 李艺. 纤维混凝土核废料贮存容器可靠度分析[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2013, 34(7): 1045–1048.
ZHANG Lu, ZHAO Wen, LI Yi. J Northeast Univ (Nat Sci) (in Chinese), 2013, 34(7): 1045–1048.

[23] 江晓君, 严云, 胡志华. 核废料固化桶用钢纤维活性粉末混凝土性能研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2011(4): 50–53.
JIANG Xiaojun, YAN Yun, HU Zhihua. Chin Concr Cem Prod (in Chinese), 2011(4): 50–53.

[24] 侯剑桥, 崔崇, 何兵, 等. 长期水热条件下活性粉末混凝土的微膨胀机理[J]. 硅酸盐学报, 2018(8): 1149–1156.
HOU Jianqiao, CUI Chong, HE Bing, et al. J Chin Ceram Soc, 2018(8): 1149–1156

[25] 王青海, 田瑛. 中低放核废料地下处置对围岩介质(花岗岩体)温度场的影响[J]. 地质灾害与环境保护, 1997(4): 54–58.
WANG Qinghai, TIAN Ying. J Geol Hazards Environ Preserv (in Chinese), 1997(4): 54–58.

[26] KAMEN A, DENARIE E, BRUHWILER E. Thermal eects on physico-mechanical properties of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete[J]. Aci Mater J, 2007, 104(4): 415–423.

[27] ZDEB T. An analysis of the steam curing and autoclaving process parameters for reactive powder concretes[J]. Constr Build Mater, 2017, 131: 758–766.

[28] GB/T12960-2007, 水泥组分的定量测定[S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2007.
GB/T12960-2007, Quantitative determination of constituents of cement[S]. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration, 2007.

[29] 陈益民, 李长成, 中国建筑材料科学研究总院，绿色建筑材料国家重点实验室，建材行业水泥基材料科学重点实验室, 北京. 水泥-粉煤灰体系中粉煤灰细度对粉煤灰反应程度的影响[C]. 第十届全国水泥和混凝土化学及应用技术会议论文摘要集. 中国硅酸盐学会, 2008.
CHEN Yimin, LI Changcheng. The Influence of Fineness on the Reactive Degree of Fly Ash in Fly Ash-Cement Systems[C]. The Chinese Ceramic Society, 2008.

[30] ZAMPINI D, SHAH S P, JENNINGS H M. Early age microstructure of the paste-aggregate interface and its evolution[J]. J Mater Res, 1998, 13(7): 1888–1898.

[31] 陆平. 水泥材料科学导论[M]. 上海, 同济大学出版社, 1991: 91–116.

[32] HONG S Y, GLASSER F P. Phase relations in the CaO-SiO-H_2O system to 200 ℃ at saturated steam pressure[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(9): 1529–1534.

[33] HIREMATH P N, YARAGAL S C. Effect of different curing regimes and durations on early strength development of reactive powder concrete[J]. Constr Build Mater, 2017, 154: 72–87.

[34] ZDEB T. An analysis of the steam curing and autoclaving process parameters for reactive powder concretes[J]. Constr Build Mater, 2017, 131: 758–766.

[35] 施尔畏. 水热结晶学[M]. 科学出版社, 2004.

[36] RICHARDSON I G. The calcium silicate hydrates[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(2): 137–158.

[37] 詹国良, 林东, 沈云泽, 等. 养护制度对活性粉末混凝土强度影响机理研究[J]. 建筑科学, 2016, 32(5): 96–100.
ZHAN Guoliang, LIN Dong, SHEN Yunze, et al. Build Sci (in Chinese), 2016, 32(5): 96–100.

[38] MINDESS S, YOUNG J F, DARWIN D. Concrete[M]. Prentice Hall, 2003.

[39] 黄金龙, 唐明亮, 沈晓冬. 杂质对氢氧化钙晶体形貌影响的探索研究[J]. 混凝土, 2013(8): 91–93.
HUANG Jinlong, TANG Mingliang, SHEN Xiaodong. Concrete (in Chinese), 2013(8): 91–93.

[40] 沈裕盛, 唐明亮, 沈晓冬. 水泥浆体中氢氧化钙晶体的生长习性[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(2): 232–238.
SHEN Yusheng, TANG Mingliang, SHEN Xiaodong. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(2): 232–238.

[41] BLANC P, BOURBON X, LASSIN A, et al. Chemical model for cement-based materials: Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C-S-H phases[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(6): 851–866.

[42] THOMAS J J, JENNINGS H M, ALLEN A J. Relationships between composition and density of Tobermorite, Jennite and nanoscale CaO-SiO_2-H_2O[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(17): 7594–7601.