

激发剂对粉煤灰水泥胶凝材料水化性能的影响

蒋林华¹, 林宝玉², 蔡跃波², 夏颂佑³

(1. 河海大学土木工程学院, 江苏南京 210098; 2. 南京水利科学研究院, 江苏南京 210024;
3. 河海大学水利水电工程学院, 江苏南京 210098)

摘要: 用结合水量、三甲基硅烷化—气相色谱、差热分析和 X 射线衍射等方法研究了激发剂对粉煤灰水泥胶凝材料水化性能的影响, 发现激发剂能加快粉煤灰水泥胶凝材料的水化速度, 使粉煤灰先解聚再水化. 粉煤灰中单掺激发剂, 水化反映难以进行. 激发剂对粉煤灰水泥胶凝材料的水化产物种类影响不大.

关键词: 粉煤灰; 水泥; 激发剂; 水化性能

中图分类号: TQ172.1⁺4 文献标识码: A 文章编号: 1000-198X(2000)03-0095-04

高掺量粉煤灰混凝土既能大量利用粉煤灰, 又能改善混凝土的耐久性, 因而近年来日益受到国内外研究者的重视^[1]. 粉煤灰在混凝土中有三种基本效应, 即形态效应、活性效应和微集料效应^[2]. 其中活性效应主要取决于粉煤灰的化学成份及其与水泥水化反应间的相互作用. 这种活性效应通常要到混凝土硬化的后期才显示出来. 因此, 如何激发粉煤灰的活性, 提高粉煤灰混凝土的早期强度是粉煤灰应用技术研究中迫切需要解决的关键问题之一. 本文采用结合水量、三甲基硅烷化—气相色谱(TMS—GC)、差热分析(DTA)、X 射线衍射(XRD)等方法研究激发剂对高掺量粉煤灰水泥胶凝材料水化性能的影响, 并对水化机理进行初步探讨.

1 实验方法

1.1 原材料

水泥为葛州坝工程局水泥厂生产的 525[#] 中热硅酸盐水泥. 粉煤灰为重庆热电厂生产的粉煤灰, 其化学成份和物理指标列于表 1. 外加剂为 SA—1—1 高效减水剂, SA—1—2 粉煤灰早期活性激发剂和 SA—2 粉煤灰后期活性激发剂.

表 1 粉煤灰的化学成份和物理指标

Table 1 Physical properties and chemical analysis of fly ash

化 学 成 份 (%)						物 理 指 标			
CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	密度/(t·m ⁻³)	细度/% (45μm 筛余)	烧失量/%	需水量比/%
3.69	1.41	13.92	30.08	44.98	0.15	2.38	2.3	4.34	95

1.2 试样制备

按表 2 的配比配制试样. 成型时以等稠度(标准稠度)为原则, 用水量由稠度确定. 搅拌均匀后, 注入 4 cm×4 cm×4 cm 的模子, 在 20℃, RH=90% 以上条件下养护 24 h 后脱模, 水养护到要求龄期用无水乙醇终止水化, 烘干制成样品放入干燥器中备用.

1.3 实验方法

结合水用烧失量法. [SiO₄]⁴⁻ 聚合状态用

表 2 高掺量粉煤灰水泥胶凝材料的配比

Table 2 Mix proportions of fly ash-cement binders %

试样编号	F/(C + F)	外加剂品种及掺量
C0	0	—
F551	55	SA—1—1 1.7
F552	55	SA—1—1 1.7 SA—1—2 0.8
F553	55	SA—2 0.7
F1001	100	SA—1—1 1.7
F1002	100	SA—1—1 1.7 SA—1—2 0.8

收稿日期: 1997-09-04
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59493600).
作者简介: 蒋林华(1963—)男, 江苏吴县人, 副教授, 博士, 主要从事新材料与材料耐久性研究.

TMS—GC 法.水化产物用 DTA 和 XRD 鉴定.用 TMS—GC 法测定时,按文献 3 的方法,将 γ - C_2S 、异极矿分别作为 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{4-}$ 的标样,在气相色谱仪上测定单体和双聚体在色谱中的保留值以及单硅酯和二硅酯的氢火焰离子化检测器(FID)摩尔的响应值,再对试样经 TMS 化所得的衍生物进行测定.根据各试样 GC 谱上各个峰的面积与标样面积比以及试样中 SiO_2 总量可以计算出 GC 谱中各峰所代表 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 聚合物的含量.

2 实验结果与分析

2.1 结合水量

各试样不同水化龄期的结合水量测定结果列于表 3.从表 3 可以看出,各试样的结合水量均随水化龄期的增加而增加.水化早期(至 28d)结合水量最大的是硅酸盐水泥,即水泥的早期水化速度最快,其它掺粉煤灰的水泥水化速度均低于硅酸盐水泥的水化速度.掺粉煤灰的水泥中,因外加剂不同,结合水量也不同.与不掺活性激发剂的粉煤灰水泥相比,掺粉煤灰早期活性激发剂的粉煤灰水泥结合水量明显增多,即早期水化速度明显加快,至第 90 天时结合水量已超过硅酸盐水泥,掺后期活性激发剂的粉煤灰水泥,后期结合水量增长加快,即后期水化速度加快.此外,纯粉煤灰(掺量为 100%)中即使加了活性激发剂,各龄期的结合水量均较小,即水化程度很低,基本上不发生水化反应,说明在缺少水泥的情况下,单掺活性激发剂不起作用.

2.2 TMS—GC 测定结果

试样中各聚合态 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 含量的实测结果列于表 4.图 1 为原粉煤灰及有关试样水化 3d 后的 TMS—GC 谱图.

从表 4 可看出,硅酸盐水泥浆体中,单体量随水化进行而减少,双聚体在水化至第 28 天时,逐渐增加,但至 90 d 时减少,环四和链三量的变化无规律性.低聚物的总量随水化进行而减少,说明未测到的高聚物量逐渐增多.这与国内外应用 TMS 方法对硅酸盐水泥测定的结果相类似^[3,4].

原灰(未水化粉煤灰)中单体、双聚体含量均较低,分别为 6.22% 和 3.58%,也存在环四和链三.粉煤灰加减水剂及粉煤灰加减水剂和激发剂水化 90 d 后,各聚合态 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的含量与原灰相比变化不大,说明在缺少水泥的前提下,粉煤灰的火山灰反应难以进行,即使加活性激发剂也是如此.

粉煤灰水泥浆体中,各聚合体含量变化缺少规律,单体含量总体上随水化龄期增加而减少.加入激发剂后,单体、双聚体的含量及低聚物的总量有所提高.

2.3 DTA 分析

不同水化龄期的 DTA 曲线如图 2 所示.从图 2 可知,各试样均出现 4 个吸热峰.第一个峰在 108~160℃,主要是由脱去吸附水及水化物结合水而产生的;第二个峰在 480℃左右,是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解产生的;第三个峰在 510~554℃,是由石英晶型转换产生的;第 4 个峰在 770℃左右,是由 CaCO_3 分解产生的.由 DTA 曲线可以看出,掺激发剂与不掺激发剂的粉煤灰水泥浆体水化后的水化产物的种类相同,只是数量有所不同.

表 3 粉煤灰水泥的结合水量

Table 3 Non-evaporable water for fly ash-cement pastes %					
时间/d	试样				
	C0	F551	F552	F553	F1002
0	0	0	0	0	0
3	11.54	9.11	9.94	—	0.52
7	12.02	9.88	10.20	7.96	0.53
28	12.51	10.67	11.26	—	0.85
90	12.67	11.25	12.96	11.49	0.90

表 4 各聚合体占样品中 SiO_2 的含量

Table 4 Contents of polymers based on SiO_2 %						
样品	时间/d	单体	双聚体	环四	链三	Σ
C0	3	31.87	16.55	0.98	1.54	50.94
C0	7	29.88	17.32	1.15	1.27	49.62
C0	28	28.02	17.44	0.86	0.95	47.27
C0	90	24.77	14.51	0.89	1.48	41.65
F551	3	15.24	7.38	0.65	0.48	23.75
F551	7	14.54	10.79	0.75	0.68	26.76
F551	28	13.04	9.63	1.13	1.15	24.95
F551	90	13.61	10.84	0.58	0.95	25.98
F552	3	19.39	7.51	0.63	1.93	29.46
F552	7	18.07	8.46	0.90	2.23	29.66
F552	28	17.34	10.99	0.70	2.40	31.43
F552	90	17.99	10.16	0.55	2.60	31.30
F553	7	17.04	8.96	0.60	2.10	28.70
F553	90	14.29	11.69	0.68	2.68	29.34
F1001	90	6.22	3.36	0.53	0.82	10.93
F1002	90	6.25	3.94	0.56	1.09	11.84
原灰		6.22	3.58	0.53	0.93	11.26

2.4 XRD 分析

不同水化龄期试样的 XRD 谱见图 3。从图 3 可以看出,掺激发剂与不掺激发剂的水化产物相类似,但数量上有所不同。

3 讨 论

试验结果表明,粉煤灰水泥浆体中加入活性激发剂后,能加快水化速度,但生成的水化产物与不掺激发剂的相类似,在缺少水泥的前提下,单掺激发剂,粉煤灰的火山灰反应难以进行。主要原因是粉煤灰的化学组成中, CaO/SiO_2 一般为 $0.10 \sim 0.15$ (本文为 0.08),比矿渣中相应的比值 $0.8 \sim 1.2$ 小得多,而决定它们潜在活性大小的因素是其中玻璃体含量和组成中 CaO/SiO_2 的比值。由于 CaO/SiO_2 值小,玻璃体中 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的聚合度高,形成较连续的三维网络结构,所以粉煤灰的活性较低。本文测得原灰中低聚硅酸根阴离子仅为 11.26% ,与文献 [5] 的结果相似。

粉煤灰水泥浆体中,粉煤灰在水泥水化产物的作用下 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 阴离子是一个解聚—聚合的过程,双聚体及其它低聚物有从单体聚合生成及多聚体解聚生成以及自身又解聚的两重反应,因此含量变化缺少规律。激发剂的加入使粉煤灰在水泥水化产物和激发剂的共同作用下,单、双体的含量及低聚物的总量有所提高,提高了粉煤灰的活性,加快了水化速度。因此,高掺量粉煤灰水泥浆体及混凝土中加入激发剂对单体生成有利,能提高低聚物的含量,增加粉煤灰的活性,是提高高掺量粉煤灰混凝土早期强度的有效措施。

4 结 论

- a. 粉煤灰水泥浆体中掺早期活性激发剂后,早期结合水量增加,掺后期活性激发剂后,后期结合水量增加较快。纯粉煤灰中掺活性激发剂后各龄期结合水量均较小。
- b. 原灰中低聚硅酸阴离子的含量较低,单掺激发剂后,各聚合态 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的含量与原灰相比变化不大。
- c. 粉煤灰水泥浆体中,粉煤灰在水泥水化产物的作用下, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 阴离子是一个解聚—聚合的过程。浆体中各聚合体含量的变化缺少规律。加入激发剂后,单体、双聚体的含量及低聚物的总量有所提高,粉煤灰的活性增加,加快了水化速度。
- d. 激发剂加入后,粉煤灰水泥浆体的水化产物在种类方面没有变化。

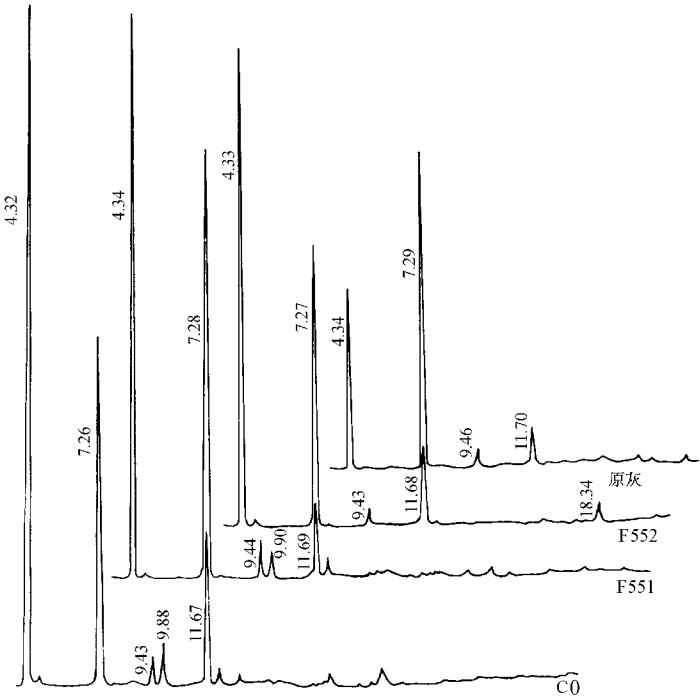


图 1 试样及原灰的 TMS—GC 谱图
Fig.1 TMS-GC of samples and fly ash

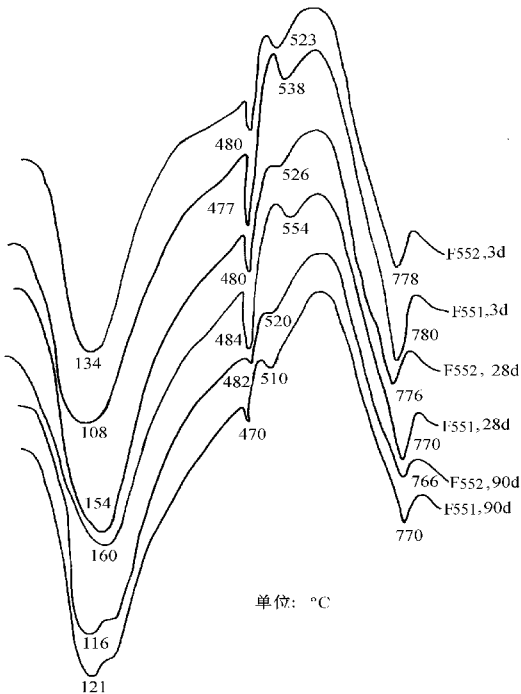


图 2 不同水化龄期试样的 DTA 曲线
Fig.2 DTA of samples for different ages

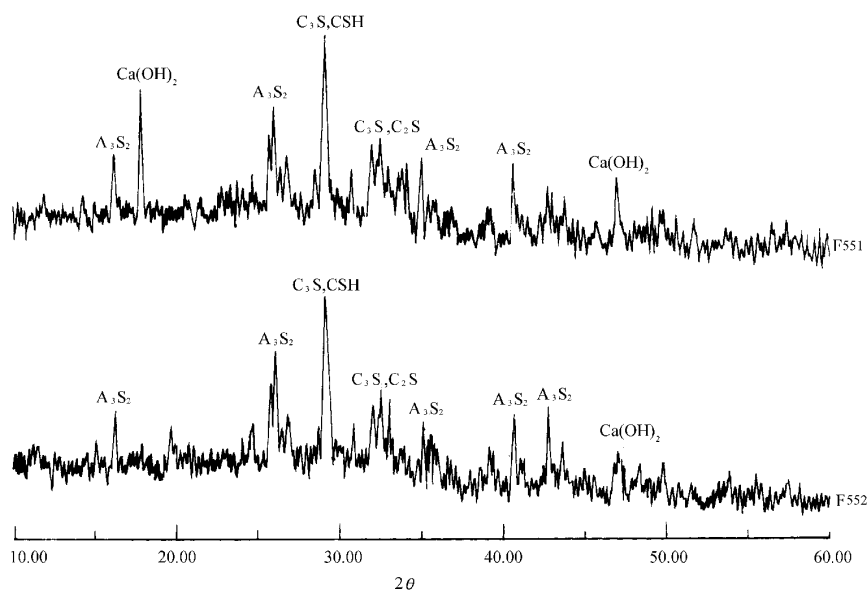


图3 试样水化90d的XRD谱图

Fig.3 XRD of samples at 90 d

参考文献：

- [1] 蒋林华. 高掺量粉煤灰混凝土综述[J]. 水利水电科技进展, 1998, 18(1): 31~34.
- [2] 蒋林华. 高掺量粉煤灰混凝土的水化、微结构和机理研究[D][学位论文]. 南京: 河海大学, 1998.
- [3] 陈晓岚, 王占文, 杨南如. 无标样三甲基硅酯类物质GC定量方法探讨[J]. 南京化工学院学报, 1986, 8(1): 17~21.
- [4] Ramachandran V S. 混凝土科学[M]. 黄士元译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986. 55~57.
- [5] 王晓钧, 钟白茜, 杨南如. 粉煤灰-石灰-水压蒸系统中 SiO_4^{4-} 四面体聚合态结构的研究[J]. 粉煤灰综合利用, 1994, 8(2): 1~4.

Effects of Activator on the Hydration Properties of Fly Ash-Cement Binders

JIANG Lin-hua¹, LIN Bao-yu², CAI Yuebo², XIA Song-you³

(1. College of Civil Engineering, Hohai Univ., Nanjing 210098, China;

2. Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210024, China;

3. College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, Hohai Univ., Nanjing 210098, China)

Abstract The effects of activator on the hydration properties of fly ash-cement binders are studied by use of bound water, TMS-GC, DTA and XRD. It is found that the hydration of fly ash-cement binders is accelerated by activator and fly ash is depolymerized prior to hydration. The hydration of fly ash is difficult by adding activator alone. The activator has little effect on the kinds of hydration products.

Key words fly ash; cement; activator; hydration properties