

# 掺碱激发剂粉煤灰-水泥混凝土力学性能试验研究

刘飞鹏<sup>1</sup>, 龚爱民<sup>1</sup>, 王良泽南<sup>1</sup>, 杨艳玲<sup>2</sup>

(1. 云南农业大学 水利学院, 昆明 650201 2. 昆明阳宗海风景名胜区管委会汤池街道办事处, 昆明 652103)

**摘要:** 通过 C30 混凝土实验室配合比, 配制掺 30% 粉煤灰的粉煤灰-水泥混凝土, 在三个实验组中分别掺入最佳掺量的 NaOH、水玻璃和 CaO, 振捣成型, 测定碱对流动度和凝结时间的影响, 用扫描电镜探求胶砂的微观结构, 随后养护至龄期。按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》测定混凝土抗压强度和劈拉强度, 通过强度比较, 算出强度提高率; 可以得出掺碱对早期和后期强度发展的影响。结果表明, 掺碱能促凝且胶砂流动度减小; 掺碱粉煤灰早期强度发展快, 后期发展较缓慢, 90 d 强度基本能够满足设计要求; 扫描电镜中, 由于水泥水化加快, 粉煤灰活性得以激发, 早期强度得到改善; 经济技术效益显著。

**关键词:** 粉煤灰; 掺碱粉煤灰水泥; 碱激发剂; 混凝土; 力学性能

**中图分类号:** TU528.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-1683(2014)04-0134-04

## Mechanical Performance Test of Fly Ash- Cement Concrete Mixed with Alkali Excitant

LIU Fei peng<sup>1</sup>, GONG Ai ming<sup>1</sup>, WANG Liang ze nan<sup>1</sup>, YANG Yan ling<sup>2</sup>

(1. College of Water Conservancy, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China

2. Tangchi Street Agency of Kunming Yangzonghai Scenic Area Management Committee, Kunming 652103, China)

**Abstract:** Based on the laboratory mix ratio of C30 concrete, the fly ash cement concrete was mixed with 30% fly ash to make three experimental groups which were also mixed with the best dosages of NaOH, sodium silicate, and CaO, respectively. After vibration molding, the impacts of alkali on the mobility and setting time were determined. The microstructure of mortar was investigated using the scanning electron microscope, and then the samples were maintained to age. According to the 《Standard for test method of mechanical properties on ordinary concrete》, the compressive strength and splitting tensile strength of the concrete were measured. Through the comparison of strengths, the intensity increasing rate was determined, which can help understand the impacts of mixing alkali on the strength development in the early and late times. The results showed that (1) mixing with alkali can coagulate and decrease the mobility of mortar; (2) the fly ash mixed with alkali has a rapid strength development in the early time and a slow strength development in the late time, and the strength at 90 days can meet the design requirements; (3) In the scanning electron microscope experiment, due to the quick cement hydration speed, the activity of fly ash motivates, and so the strength in the early time improves; and (4) the economic and technical benefit is remarkable for the fly ash cement concrete mixed with alkali excitant.

**Key words:** fly ash; fly ash cement mixed with alkali; alkali excitant; concrete; mechanical property

碱激发粉煤灰的理论研究认为<sup>[1]</sup>, 在化学组成上, 粉煤灰中的 CaO、MgO、SO<sub>3</sub> 等含量越高, 粉煤灰的活性就越高; 从相组成来看, 粉煤灰中的玻璃体含量越高, 粉煤灰的活性就越高; 从玻璃相的结构来看, 玻璃体中 [SiO<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 聚合度越低, 玻璃体的稳定性越差, 玻璃体解聚越容易, 活性就越高。沈旦申<sup>[2]</sup> 提出了四种粉煤灰效应假说。1 形态效应。粉煤灰的物理性状促使水泥浆体的需水量减小, 保水性和均匀性

增强, 改善了浆体的初始结构; 2 活性效应。粉煤灰中以酸性氧化物为主的玻璃体能与水泥水化所产生的氢氧化钙发生火山灰效应, 生成水化硅酸钙凝胶和水化铝酸钙晶体, 从而起到增强作用; 3 微集料效应。粉煤灰颗粒本身强度很高, 参加反应后在粉煤灰表面生成的低钙的 GS 凝胶使界面粘接力增强, 明显增强了水泥石的结构强度; A. L. A. Fraay 通过溶出实验发现在 pH > 13.4 的碱性条件下粉煤灰结构

收稿日期: 2013-12-08 修回日期: 2014-03-03 网络出版时间: 2014-06-11

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13476/j.cnki.nsbdtqk.2014.04.001.html>

基金项目: 水利部公益性行业科研专项经费项目(201301033)

作者简介: 刘飞鹏(1988), 男, 湖南娄底人, 硕士研究生, 主要从事水工结构与材料研究工作。E-mail: 1219667499@qq.com

会被破坏<sup>[3]</sup>。

粉煤灰应用于混凝土早被工程界普遍接受,但同时掺入碱性激发剂在目前的研究当中并不多见。

本文通过试验分析掺碱激发剂粉煤灰 水泥混凝土材料的力学性能。

## 1 试验原材料及试验设计

### 1.1 试验原材料

水泥:本试验所采用的水泥是 P·O42.5 硅酸盐水泥,水泥各项指标符合 GB 175 2007《通用硅酸盐水泥》要求。

0 级粉煤灰:本试验所采用的 0 级粉煤灰,其物理性能指标见表 1。

表 1 0 级粉煤灰物理性能指标

Table 1 The physical performance parameters of 0-level fly ash

指标名称	细度	需水量比	烧失量	含水量	三氧化硫
指标值 (%)	13.1	104	2.2	0.1	0.73

碱:试验所用 CaO、水玻璃及 NaOH 均由天津市某公司生产。各项物理性能均满足要求。各种碱掺量都是按粉煤灰比例外掺。

### 1.2 混凝土实验设计

#### (1) 流动度试验。

按照《水泥胶砂流动度测定方法》(GB/T 2419 2005),测定在水灰比固定条件下,碱掺量对粉煤灰 水泥胶砂流动度的影响。试件配比见表 2。

表 4 不同碱激发胶凝材料混凝土配合比

Table 4 Mix ratios of gelled material concrete with different alkali excitants

试样	水泥/kg	粉煤灰/kg	砂子/kg	石子/kg	水/kg	砂率 (%)	碱掺量/kg
C30	287		660	1225	205	35	
C30 30% 0 F	287	123	660	1225	205	35	
C30 30% 0 F 5% NaOH	287	123	660	1225	205	35	73.8
C30 30% 0 F 5% 水玻璃	287	123	660	1225	205	35	73.8
C30 30% 0 F 8% CaO	287	123	660	1225	205	35	98.4

根据以上配合比拌制混凝土,振捣成型,并养护至龄期,然后采用 2 000 kN 液压力试验机,按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》(GB/T 50081-2002)规定,进行混凝土抗压强度和劈拉强度测定。

#### (4) 扫描电镜试验。

利用扫描电镜观察粉煤灰 水泥胶砂试验水化产物的形貌。试验所用电镜型号为 KYKY-EM3200。试验试样均选择最优碱激发剂掺量,制成胶砂试样,按照检测水泥强度成型方法成型。将养护至龄期的试件终止水化,制成小试样,放入 110 ℃ 的烘干箱内烘干 2 h,再经喷金抽真空处理后进行 SEM 分析。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 流动度和凝结时间试验结果

从表 5 可知,固定水灰比条件下,胶砂的流动度随着 NaOH 的掺量增大而减小,可见掺碱时表面泛碱及疏松现象

表 2 NaOH 掺量对流动度影响试块配比

Table 2 Mix ratio to test the impacts of sodium hydroxide dosage on the mobility

编号	水灰比	粉煤灰/g	水泥/g	NaOH (%)	标准砂/g
L F H 3	0.50	120	280	5	800
L F H 4	0.50	120	280	6	800
L F H 5	0.50	120	280	7	800

#### (2) 凝结时间试验。

本试验依据《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验测定方法》[S](GB/T 1346 2011),测定最优碱掺量(5%)掺碱粉煤灰 水泥胶凝材料的标准稠度净浆初凝和终凝时间,并分析碱激发剂对胶凝材料凝结时间的影响。试件配比见表 3。

表 3 测定碱影响胶凝材料凝结时间配比

Table 3 Mix ratio to test the impacts of alkali on the setting time of gelled material

试块	水	0 级粉煤灰	水泥	5% 碱
N	131	/	500	/
N F 3	136	150	350	/
N F 3-H	136	150	350	NaOH
N F 3-S	136	150	350	水玻璃

#### (3) 力学性能试验。

已有实验表明 28 d 龄期时粉煤灰经济掺量为 30%, NaOH 最佳掺量为 6%,设计水玻璃掺量为 6%,CaO 最佳掺量为 8%。通过以上掺量确定各组试件的配合比见表 4。

已基本消除。由表 6 可知碱具有促凝作用,且 NaOH 比水玻璃的效果好。这与掺碱粉煤灰早期强度较普通灰高是一致的,与 NaOH 早期激发粉煤灰活性较水玻璃高也一致。

表 5 NaOH 掺量对流动度影响

Table 5 Impacts of NaOH dosage on the mobility

编号	流动度/mm
L F H 3	200
L F H 4	187
L F H 5	178

### 2.2 抗压、劈拉强度力学性能试验结果

混凝土抗压强度、劈拉强度测定试验结果见表 7、表 8。可以看出,7 d 掺碱粉煤灰 水泥混凝土抗压、劈拉强度较普通粉煤灰 水泥混凝土高,适量掺碱粉煤灰混凝土适用于有早强要求的结构。CaO 灰早期抗压强度较普通粉煤灰的提高 16%,劈拉强度提高 25%。

表 6 碱对粉煤灰-水泥胶凝材料凝结影响结果

Table 6 Impacts of alkali on the condensation of fly aslr cement gelled material

试块	初凝/min	终凝/min
N	230	280
N-F3	220	297
N-F3-H	170	211
N-F3-S	168	228

表 7 混凝土抗压强度结果

Table 7 Compressive strength of concrete

试样	MPa		
	7 d	28 d	90 d
C30	24.6	32.2	37.1
C30 30% ò F	16.3	25.0	32.6
C30 30% ò F 8% CaO	18.9	23.2	30.6
C30 30% ò F 5% NaOH	18.4	21.8	29.2
C30 30% ò F 5% NaSiO <sub>3</sub>	17.8	22.3	30.6

表 8 混凝土劈拉强度结果表

Table 8 Splitting tensile strength of concrete

试样	MPa		
	7 d	28 d	90 d
C30	1.2	1.8	2.0
C30 30% ò F	0.8	1.4	1.9
C30 30% ò F 8% CaO	1.0	1.3	1.9
C30 30% ò F 5% NaOH	1.0	1.4	1.8
C30 30% ò F 5% NaSiO <sub>3</sub>	0.9	1.4	1.8

28 d、90 d 龄期时,掺碱粉煤灰强度较普通粉煤灰低,但是到 90 d 后掺碱粉煤灰基本满足设计要求。以 CaO 粉煤灰抗压强度为例,7 d 抗压强度为 28 d 的 81%,为 90 d 的 62%;普通粉煤灰 7 d 强度分别为 28 d、90 d 的 65%、50%。从而可以看出普通粉煤灰-水泥混凝土中的粉煤灰强度前期发展较缓慢,后期发展较快,而掺碱粉煤灰-水泥混凝土中粉煤灰早期就开始水化提供强度;掺 NaOH 强度早期比水玻璃高,但是后期水玻璃比 NaOH 高。

### 2.3 扫描电镜分析

由上文可知,本实验所用的三种化学物质对粉煤灰水泥的强度发展都有不同程度的促进作用。为了进一步从水化产物和硬化体内部微观结构探求上述规律的内在原因,对掺量分别是 NaOH、水玻璃为 5%,CaO 为 8% 的三种掺碱的水泥胶砂,均采用扫描电镜分析。结果如下。

(1) 对比图 1 至图 4 可知,掺碱的絮状产物多。掺碱产物更容易粘结成团状,粒径较大,空隙较小。因而掺碱煤灰的微观结构比普通粉煤灰致密,强度高。

(2) 对比图 2 和图 3 可知,掺 NaOH 激发剂絮状产物比水玻璃多,即掺 NaOH 产物更容易粘结成团状,粒径较大,空隙较小。因而掺 NaOH 粉煤灰的微观结构比水玻璃致密,强度高。

(3) 从图 4 可知,CaO 粉煤灰表面已经完全被水化产物包裹,看不清粉煤灰的轮廓。

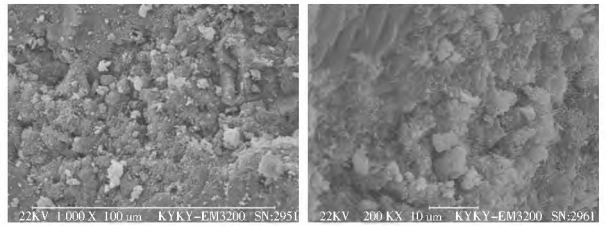


图 1 普通粉煤-水泥胶砂 3dSEM 1.00x、2.00x 图

Fig. 1 The 3dSEM 1.00x and 2.00x photos of the general fly aslr cement mortar

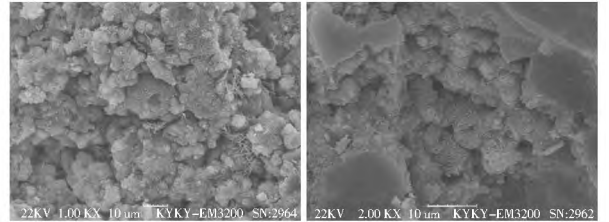


图 2 NaOH 激发粉煤灰-水泥胶砂 3dSEM 1.00x、2.00x 图

Fig. 2 The 3dSEM 1.00x and 2.00x photos of the fly aslr cement mortar mixed with NaOH excitant

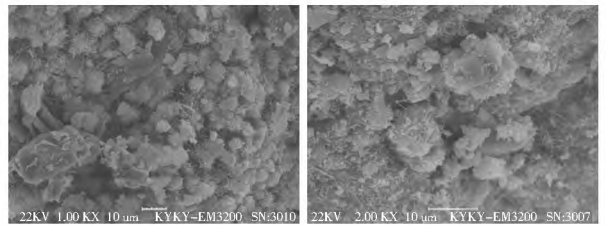


图 3 水玻璃激发粉煤灰-水泥胶砂 3dSEM 1.00x、2.00x 图

Fig. 3 The 3dSEM 1.00x and 2.00x photos of the fly aslr cement mortar mixed with sodium silicate excitant

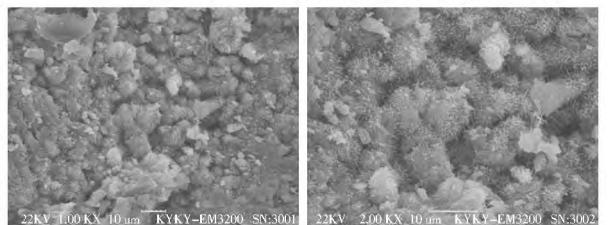


图 4 CaO 粉煤灰-水泥胶砂 3dSEM 1.00x、2.00x 图

Fig. 1 The 3dSEM 1.00x and 2.00x photos of the fly aslr cement mortar mixed with CaO excitant

### 2.4 讨论

(1) 掺碱有利于改善碱矿渣水泥的泌水性能,从而使流动度减小。

(2) 由于碱粉煤灰水泥初始水化体系中,大量的氢氧根离子引发粉煤灰玻璃体的解体,同时,水玻璃的存在又提供了大量的活性硅酸根阴离子,短时间内形成大量的 G-S-H 凝胶。这些高度分散的低碱度的 G-S-H 凝胶迅速相互黏接,形成水化产物-粉煤灰颗粒三维凝聚网络结构,使碱粉煤灰水泥快速凝结。

(3) 通过扫描电镜分析可知:掺碱都在不同程度上促进了水泥水化放出 Ca(OH)<sub>2</sub> 并与粉煤灰中的酸性氧化物发生反应,从而加剧粉煤灰潜在活性的释放,不同程度地改善了粉煤灰水泥早期强度的发展。除此之外,添加 NaOH 时,

粉煤灰还受到来自 NaOH 更强烈的叠加碱性激发作用; 添加水玻璃时, 粉煤灰除了受到上述激发作用之外, 还会因为  $\text{SiO}_3^{2-}$  的引入形成的少量  $\text{CaSiO}_3$ , 导致水泥硬化体致密度提高, 有利于早期强度增进; 而添加 CaO 则有利于增加水泥中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和硬化体中的固相含量, 促进水泥硬化体强度增进。

(4) 根据现行的市场价格进行计算, 掺碱粉煤灰水泥的综合成本约 150 元/t, 比硅酸盐水泥的生产成本要低 30%~40%; 如采用废碱液制备, 成本更低。另外, 生产掺碱粉煤灰水泥不仅可减少环境污染, 变废为宝, 而且生产工艺简单。

### 3 结语

(1) 掺碱能使胶砂流动度减小且具有促凝作用。

(2) 掺碱粉煤灰混凝土抗折、抗压强度及发展速度较普通粉煤灰高, 后期发展较缓慢, 但是 90 d 基本都能满足设计要求。因此适量掺碱粉煤灰混凝土适用于有早强要求的结构。

(3) 推广掺碱粉煤灰水泥混凝土, 不仅能够保证混凝土的力学性能, 且能降低成本, 经济效益显著。

#### 参考文献(References):

- [1] 程麟. 粉煤灰活性机制的研究[J]. 水泥技术, 2005(6). (CHENG Lin. Study of Stability of Mullite Structure in the Fly Ash[J]. Cement Technology, 2005(6). (in Chinese))
- [2] 沈旦申. 粉煤灰效应的探讨[J]. 硅酸盐学报, 1981, 9(1): 57-63. (SHEN Dan shen. A Study of the Effects of Fly Ash[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1981, 9(1): 57-63 (in Chinese))
- [3] A L A Fraay, J M Beijn, Y M Dehaan. The Reaction of Fly Ash in Concrete A critical Examination[J]. Cem Coner Res. 1989, (15): 235-246.
- [4] 王智, 钱觉时, 卢浩. 石灰对粉煤灰活性激发作用的研究进展[J]. 粉煤灰综合利用, 2004(1): 27-30. (WANG Zhi QIAN Jue shi, LU Hao. The Progress of the Study on the Mechanis[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2004(1): 27-30. (in Chinese))
- [5] Manz O. 全球粉煤灰大规模利用现状[J]. 国际电力, 2003, 4(2): 57-60. (Manz O. Word wide Highr Volume Coal Ash Utilization[J]. International Electric Power For China, 2003, 4(2): 57-60 (in Chinese))
- [6] Terminology Classification, aspect of Durability[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(2): 249-254.
- [7] 焦宝祥, 钟白茜. 激发剂对粉煤灰  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  系统性能的影响[J]. 粉煤灰综合利用, 2004(1): 7-10. (JIAO Bao xiang, ZHONG Bai xi. The Influences of Activator on the Performances of Fly Ash  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Pastes[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2004(1): 7-10. (in Chinese))
- [8] J C Swanepoel, C A Strydom. Utilisation of Fly Ash in a Geopolymeric Material. Appl. Geochem. 2005, (17): 1143-1148.
- [9] 钟白茜, 杨南如. 水玻璃-矿渣水泥的水化性能研究[J]. 硅酸盐通报, 1994(1): 4-8. (ZHONG Bai xi, YANG Nan ru. Study on Hydration Properties of Water Glass Slag Cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society. 1994(1): 4-8. (in Chinese))
- [10] Terminology Classification, Aspect of Durability[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(2): 249-254.
- [11] Fernando Pacheco Torgal, Jaogo Castro Gomes, Said Jalali. Alkali activated Binders: A Review: Part1. Historical Background, Terminology, Reaction Mechanisms And hydration Products[J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(7): 1305-1314.
- [12] Purdn A O. J [J] Soc Chem Ind, 1940(59): 19F-202.
- [13] 栾晓风, 潘志华, 王冬冬. 粉煤灰水泥体系中粉煤灰活性的化学激发[J]. 硅酸盐通报, 2010(4): 758-783. (LUAN Xiao feng, PAN Zhi hua, WANG Dong dong. Study on the Chemic Activation of Fly Ash Blended Portland Cement System[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society. 2010(4): 758-783. (in Chinese))
- [14] Qian jueshi, shi Caijun, Wang Zhi. Activation of Blended Cements Containing Fly Ash. Cement and Concrete Research. 2005: 1121-1127.
- [15] XIE Zhao hui, XI Yur ping. Hardening Mechanisms of an Alkaline activated Class F Fly Ash. Cement and Concrete Research. 2006: 1245-1249.
- [7] SIDERIS K K, MANITIA P, SIDERS K. Estimation of Ultimate Modulus of Elasticity and Poisson Ratio of Normal Concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 26(6): 623-631.
- [8] 郑建军, 吕建平, 邢鸿燕. 硬化水泥石弹性模量预测的分级模拟方法[J]. 建筑材料学报, 2008, 11(3): 266-270. (ZHENG Jian jun, LU Jian ping, XING Hong yan. Multi level Simulation Method for Predicting Elastic Moduli of Hardened Cement Paste[J]. Journal of Building Materials, 2008, 11(3): 266-270. (in Chinese))
- [9] 林枫, MEYER Christian. 硬化水泥浆体弹性模量细观力学模型[J]. 复合材料学报, 2007, 24(2): 184-189. (LIN Feng, MEYER Christian. Micromechanics Model for the Effective Elastic Properties of Hardened Cement Pastes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 184-189. (in Chinese))
- [10] 宋固全, 刘麟, 吴浪. 基于三维微观球模型的水泥水化模拟计算[J]. 南昌大学学报(理科版), 2010, 34(2): 176-179. SONG Gu quan, LIU Lin, WU Lang. The Simulation of Cement Hydration Based on a Three dimensional Microstructure Sphere Model[J]. Journal of Nanchang University (Natural Science), 2010, 34(2): 176-179. (in Chinese))
- [11] POWERS T C, BROWNYARD T L. Studies of the Physical Properties Hardened Portland Cement Paste[J]. Journal Proceeding of American Concrete Institute, 1946, 43(9): 10F-132.
- [12] STEFAN L, BENBOUDJEMA F. Prediction of Elastic Properties of Cement Pastes at Early Ages[J]. Computational Materials Science, 2010, 47(3): 775-784.
- [13] 吴浪, 宋固全, 雷斌. 基于多相水化模型的水泥水化动力学研究[J]. 混凝土, 2010, 248(6): 46-48. (WU Lang, SONG Gu quan, LEI Bin. Cement Hydration Kinetics Research Based on Multi phase Hydration Model[J]. Concrete, 2010, 248(6): 46-48.)
- [14] Lee K M, ParK J H. A Numerical Model for Elastic Modulus of Concrete Considering Interfacial Transition Zone[J]. Cement and Concrete Research 2008, 38(3): 396-402.

(上接第 122 页)