

石灰-石膏-粉煤灰水泥浆体的水化机理研究

徐子芳 张明旭* 许海仙

(安徽理工大学材料科学与工程学院, 淮南 232001)

摘要 通过增钙法对粉煤灰水泥浆体的凝结时间、水化放热和力学性能的测定,以及采用差示-热重分析、扫描电镜、X射线衍射,研究了在有石灰、石膏时不同掺量粉煤灰水泥浆体的水化机理。结果表明:早期水化性能弱,后期持久。随粉煤灰掺量增加,浆体的凝结时间延长,水化热减少,高掺超过40%时龄期强度下降明显;早期水化产物主要为:大量的水化硅酸钙凝胶(C-S-H),未水化的硅酸钙(C_3S 、 C_2S),少量的钙矾石(AFt、AFm)和氢氧化钙 $Ca(OH)_2$,后期在石灰-石膏的活性效应和填充效应的激发下,水化产物主要为: $Ca(OH)_2$ 、AFm。 $Ca(OH)_2$ 与AFm及少量的C-S-H填充在水泥孔隙中且相互交联,改善了粉煤灰水泥浆体强度。

关键词 石灰-石膏 粉煤灰水泥 水化性能 激发剂

中图分类号 X705 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2009)10-1879-06

Study on hydration mechanism of lime-gypsum fly ash cement paste

Xu Zifang Zhang Mingxu Xu Haixian

(School of Material Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract According to differential scanning calorimeter-thermal gravity, scanning electron microscope, X-ray diffraction and the measurement of the setting time, the hydration heat and the mechanical properties of the fly ash cement paste by adding calcium, the hydration mechanism of the fly ash cement paste with lime-gypsum and different addition of fly ash was studied. The results show that hydrating capacity of early age is weak, but long-term is lasting; along with the increase of fly ash, the setting time of paste prolongs and the hydration heat decreases; when the dosage of fly ash is more than 40%, the compressive strength decreases evidently. The main early hydration products are a large quantity of calcium silicate hydrate gel (C-S-H), calcium silicate without hydration (C_3S 、 C_2S), a small quantity of ettringite (AFt、AFm) and calcium hydroxide $Ca(OH)_2$. Under the activation of the activity effect and the filling effect of lime-gypsum, the main hydration products at a later age are $Ca(OH)_2$ and AFm. $Ca(OH)_2$, AFm and a little bit C-S-H fill the pore space and crosslink mutually, which improves the strength of fly ash cement paste.

Key words lime-gypsum; fly ash cement; hydration property; activate

目前使用各种工业废渣生产建筑材料,为提高水泥基材料的性能,如力学强度、耐久性能等,提高性能的关键是如何提高废渣的活性,但长期以来关于粉煤灰活性以及如何有效地提高粉煤灰活性的研究,一直是该领域的热门课题。将粉煤灰进行增钙处理后,可以较大幅度地提高粉煤灰的活性,在保证水泥基材料质量的基础上,有利于增加粉煤灰在水泥中的掺量,降低成本,提高经济效益,减少环境污染。为了更好地利用粉煤灰,首先探明增钙后的粉煤灰水泥砂浆水化机理是非常必要的^[1]。国内外虽然对此曾做过许多研究,诸如报道过外掺粉煤灰或其他废渣后水泥浆体的界面结构、孔结构内容研究,但对大掺量粉煤灰为原料在石灰-石膏的激发下

的水化机理研究内容,国内外文献未见详细报道。本文作者在水泥浆体中高掺粉煤灰在增钙激发作用下,采用传统的研究手法结合物相分析、扫描电镜、差热分析及龄期水化产物形成热测定等研究手段,深入研究了掺粉煤灰在石灰-石膏的激发下水泥浆体的水化机理。以求寻找出粉煤灰等工业废渣在建

基金项目: 2008年度安徽省高校省级自然科学基金项目(KJ2008B274)

收稿日期: 2008-12-12; **修订日期:** 2009-02-13

作者简介: 徐子芳(1972~),女,讲师,博士研究生,主要从事硅酸盐材料方面的教学与研究工作。E-mail: zhfxu@ aust. edu. cn

* 通讯联系人

筑材料领域里发挥更好效应的途径^[2~4]。

1 实验部分

1.1 原材料

实验用水泥为淮南矿务局水泥厂生产的 42.5 级普通硅酸盐水泥,粉煤灰来自淮南洛河发电厂出厂原灰,其主要化学成分见表 1。少量激发剂石灰-石膏均当地购置,粒度粉磨后过 75 μm 方孔筛(200 目筛),筛余小于 10%。

表 1 水泥、粉煤灰化学组成

Table 1 Chemical compositions of cement and fly ash								
(%)								
成 分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂
水 泥	21.40	4.58	2.69	2.02	63.65	0.67	2.63	0.20
粉煤灰	58.75	31.48	4.52	1.34	1.74	0.60	0.15	0.15

1.2 实验方法

将粉煤灰和对比样煤矸石等质量取代水泥 0%、10%、20%、30%、40%、45%;石灰掺量为总量的 10%、石膏为总量的 5%;按《GB/T 1346-2001 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验》方法进行水泥与粉煤灰石灰-石膏体系的标准稠度用水量、凝结时间测定;用 SHR-650 型水泥水化热测定仪按 GB/T 12959-1991(溶解热法)测定掺入粉煤灰和石灰-石膏水泥浆体 28 d 龄期试块的水化热。试块制作按标准胶砂强度试模制作,标准养护 24 h 后脱模,在 20℃ 水中养护至规定龄期后,进行力学性能测试;取最优样的中心部位,试样处理按测试要求进行 DSC-TG (differential scanning calorimeter-thermal gravity) 水化过程热形成机理分析;SEM (scanning electron microscopy) 扫描;并用 D/MAX 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer)进行物相成分对应分析。

2 实验结果与分析

2.1 石灰-石膏对粉煤灰水泥浆体凝结时间的影响

从表 2 可见,水泥的标准稠度用水量随粉煤灰掺量的增加而减少,但当粉煤灰掺量增大 40% 时,标准稠度用水量不再减少甚至略有增加。这是因为粉煤灰颗粒本身是表面光滑的微珠,这些光滑的球形粒子在水泥净浆中起到润滑、滚动作用,使水泥,粉煤灰体系的流动性提高,降低了用水量,同时粉煤灰颗粒表面因吸附而出现双电层结构,加强了润滑作用,起到减水作用;另一方面,粉煤灰颗粒比水泥

颗粒小得多,填充到水泥颗粒中,减少了水泥浆体的孔隙率,也相应减少了填充水量。但粉煤灰颗粒较水泥颗粒小很多,用于包裹粉煤灰颗粒的水分自然要增多,当粉煤灰掺量进一步增大时,包裹粉煤灰颗粒所需的水分大大超过粉煤灰颗粒所能释放出的水分,就表现为标准稠度用水量增加。水泥凝结时间随粉煤灰掺量的变化是:随着掺量的增加而延长。粉煤灰掺量越大,水泥的凝结时间就越长。这是因为,粉煤灰等量取代水泥配制浆体使水泥浆体中水泥数量相对减少,水泥浆体的浓度相对降低,也就是有效水灰比增大,这对水泥水化速率不利。水化速率减慢,生成凝胶的速率随之减慢,水泥基体系形成空间网状结构的速率也减慢,表现为水泥的初、终凝时间延长。粉煤灰取代率越大,水泥浆体的浓度降低率也越大,水化速率变慢,初、终凝时间也延长更多^[5]。

表 2 石灰-石膏对粉煤灰水泥浆体需水量和凝结时间的影响

Table 2 Effects of lime-gypsum fly ash cement pastes on water demand and setting time					
试样 编号	配合比 (%)		标准稠度 需水量 (%)	凝结时间 (h)	
	水 泥	粉 煤 灰		初 凝	终 凝
A0	100	0	25.3	2.7	3.2
A1	90	10	25.0	2.8	4.0
A2	80	20	25.1	3.0	3.9
A3	70	30	26.4	3.1	4.0
A4	60	40	26.8	3.8	5.0
A5	55	45	26.2	4.1	5.3

2.2 粉煤灰-石灰-石膏硅酸盐制品水化热的测定

从图 1 可见,掺入粉煤灰的试样水化热比同龄期的纯水泥浆体水化热都降低了,表明一方面掺入粉煤灰后,浆体的水化速率也会随之减小,水化产物的形成会受到影响,从而直接影响抗压强度;但另一方面因使用粉煤灰在大体积工程中放热较少,热膨胀小,能有效克服粉煤灰水泥的内应力,进而提高水泥基材料的安全性。对比实验发现掺粉煤灰的水化热降低比例小于煤矸石,表明掺粉煤灰时对强度等宏观性能的影响小于煤矸石,在力学性能实验中也得到了验证。图 1 中水化热值随废渣掺量 0% ~ 10% 下降幅度很大,其他试样变化幅度都不大,因为其他试样相对原料成分变化不是很大,水化热降低是因为粉煤灰中的活性物质被激发时需要热量,从而发生二次反应,导致水化放热量小于纯水泥浆体。

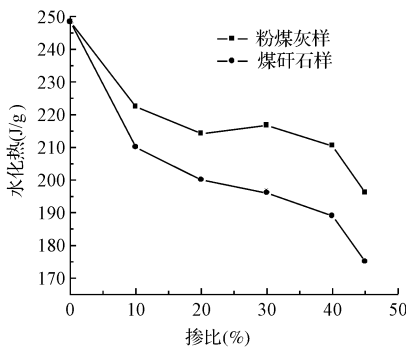


图 1 粉煤灰掺比对 28 d 龄期水泥水化热的影响
Fig. 1 Effects of fly ash admix rate at 28 days hydration heat of cement

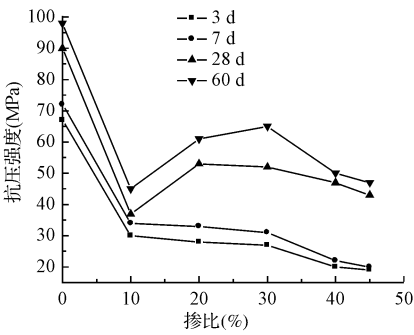


图 3 煤矸石掺量对水泥浆体抗压强度的影响
Fig. 3 Effects of coal gangue replacement on compressive strengths of cement pastes

2.3 粉煤灰-石灰-石膏硅酸盐制品力学性能的影响

粉煤灰对浆体各龄期抗压强度的影响如图 2 及图 3 所示。从图 2 和图 3 可知,掺粉煤灰、煤矸石在石灰-石膏的激发下,龄期内早期和后期强度均下降,而且早期 10% 低掺量时,3 d 和 7 d 抗压强度下降速率较快,因为掺粉煤灰和煤矸石后,早期体系中水泥有效矿物比例减少,石灰-石膏的活性还没有发挥作用,而粉煤灰、煤矸石的早期水化活性很低,只起到物理填充作用,水化产物数量少,水化产物颗粒之间的联结不够紧密,表现为强度低。28 d 时的抗压强度下降速率明显有所减缓,因为这时粉煤灰、煤矸石的活性被石灰-石膏所激发,使浆体结构趋于致密,对强度的不利影响减弱。但粉煤灰掺量超过 40% 煤矸石掺量超过 30% 时,后期强度又下降了,可见即使有活性激发剂,粉煤灰、煤矸石掺量仍不能大掺量使用。

2.4 粉煤灰-石灰-石膏硅酸盐制品水化过程热机理分析

图 4 为掺粉煤灰 40% 7 d 龄期的水化产物形成过程热形成机理曲线,由图 4 可见,第 1 个吸热峰出现在 56℃ 左右,失重率在 3.7% 左右,主要是脱去游离水和吸附水;第 2 个吸热峰出现在 87℃ 左右,吸热峰明显,并伴随非常明显的失重,失重率在 5.0% 左右,主要反应是脱去游离水、吸附水以及某些水化产物的弱结晶水。钙矾石 AFl 的脱水温度范围比较宽,在 50 ~ 150℃ 时脱去结晶水,在 74℃ 下脱水相当强烈。当温度达 113 ~ 144℃ 后,很快成为 8 水钙矾石;第 3 个吸热峰出现在 446℃ 左右,对应的温度区间 425 ~ 475℃,失重率在 1.25% 左右,吸热峰深而宽,主要发生水化产物氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体脱去强结晶水(氢氧根离子),所以在 446℃ 左右形成了很强的吸热峰和明显的失重;第 4 个吸热峰出现在 690℃ 附近,对应温度区段为 670 ~ 725℃,吸热峰较宽伴有明显的失重,失重率在 3.2% 左右。此阶段发生强烈的吸热反应,是因为脱强结晶水和发生分解反应及晶型转变。主要反应是:A. CaCO_3 分解生成生石灰 CaO ,并释放出 CO_2 ,吸收大量的热,试样中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在空气中会碳化形成 CaCO_3 ;B. 结晶态和半结晶态的水化产物脱去强结晶水,也会吸收大量热并产生失重。C. 在 700℃ 附近, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 将会向 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 的转变,发生强吸热反应;(5) 第 5 个吸热峰出现在 802℃ 附近,对应温度区段为 730 ~ 810℃,吸热量大,并伴随明显的失重,失重率为 6.1% 左右,因为原料中的生石灰、粉煤灰及水泥都可能含有少量未分解的 CaCO_3 。由此可知,此阶段发生 CaCO_3 分解生成生石灰 CaO ,释放出 CO_2 吸收大量

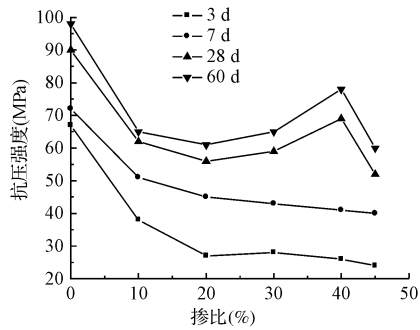


图 2 粉煤灰掺量对水泥浆体抗压强度的影响
Fig. 2 Effects of fly ash replacement on compressive strengths of cement pastes

的热。

图 5 是空白浆体和 40% 粉煤灰 30% 煤矸石水化产物形成过程热失重对比图,由图 5 可知,煤矸石早期失重量大于粉煤灰,主要影响早期强度,后期失重量煤矸石和粉煤灰的比例都大于空白浆体,说明石灰和石膏激发煤矸石和粉煤灰的主要作用体现在对后期强度的影响上^[6]。

向单硫型硫铝酸钙 AFm 转变,随着水化期龄的增加,石膏不断消耗,石膏不足,AFt 将会向单硫型硫铝酸钙 AFm 转变。图谱中存在大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 SiO_2 的衍射峰,证明了粉煤灰反应的比较少,其活性还很少被激发,但是有少量的托勃莫来石 $\text{Ca}(\text{Si}_5\text{O}_{18}\text{H}_2)_4\text{H}_2\text{O}$ 形成,证明粉煤灰中的活性莫来石及玻璃体部分发生了反应^[7,8]。

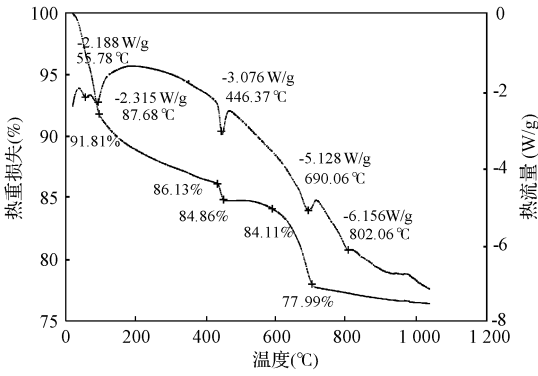


图 4 掺 40% 粉煤灰试样的 7 d 龄期 DSC-TGA 曲线
Fig. 4 DSC-TGA curves of 40% fly ash sample at 7 days

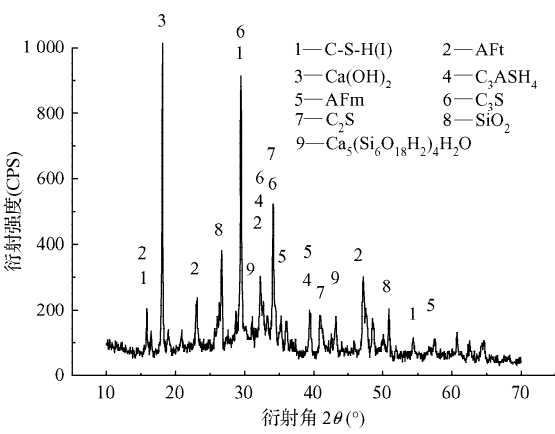


图 6 掺 40% 粉煤灰试样的 7 d 龄期 XRD 谱
Fig. 6 X-ray diffraction (XRD) pattern of 40% fly ash sample at 7 days

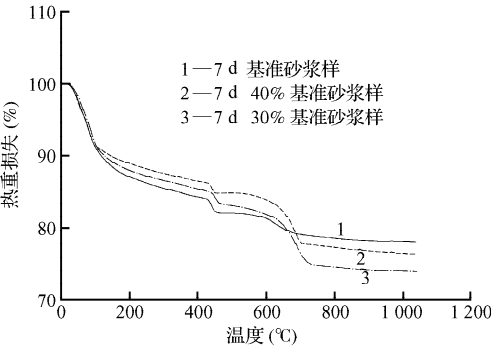


图 5 空白浆体和掺 40% 粉煤灰试样及掺 30% 煤矸石试样 DSC-TGA 对比曲线
Fig. 5 DSC-TGA correlation curves of blank paste, 40% fly ash and 30% coal gangue sample at 7 days

2.5 粉煤灰-石灰-石膏硅酸盐制品水化过程物相成分分析

图 6 为掺粉煤灰 40% 7 d 龄期水化产物形成机理图谱,由图 6 可见,图谱中存在很多种水化产物,主要钙矾石 AFt、氢氧化钙 CH、水化硅酸钙 C-S-H、单硫型硫铝酸钙 AFm、水化石榴石 C_3ASH_4 和托勃莫来石 $\text{Ca}(\text{Si}_5\text{O}_{18}\text{H}_2)_4\text{H}_2\text{O}$ 等;可知主要以铝酸盐为主。因为 C_3A 的水化速度最快,图谱中已很难看到 C_3A ,说明水化较充分。但是,铝酸盐(除 AFt)的衍射峰都不强,伴随主峰都形成了次峰,AFt 很有可能

图 7 是空白浆体和 40% 粉煤灰 30% 煤矸石水化产物形成过程物相形成机理对比图谱,由图 7 可知,主要水化产物图谱基本类似,但空白样各水化产物衍射峰都高于粉煤灰样、煤矸石样;其中煤矸石样水化产物衍射峰都高于粉煤灰样,表明前期在石灰、石膏的双重激发下,煤矸石的水化速率高于粉煤灰。煤矸石在水化早期,有一个 C-S-H 加速形成期,其活

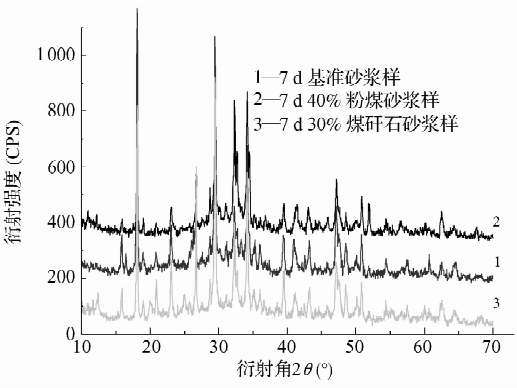


图 7 空白浆体和掺 40% 粉煤灰试样及掺 30% 煤矸石试样 XRD 对比图谱
Fig. 7 X-ray diffraction (XRD) correlation pattern of blank paste, 40% fly ash and 30% coal gangue sample at 7 days

性可以在早期激发出来,而粉煤灰试样在后期才会出现一个 C-S-H 加速形成期,其活性激发主要在后期,所以可以利用煤矸石和粉煤灰活性的互补性,生产复合胶凝,拓展废弃物的利用领域。

2.6 粉煤灰-石灰-石膏硅酸盐制品水化产物微观结构形貌分析

图 8 和图 9 分别为 3 d 和 28 d 龄期空白浆体和掺 40% 粉煤灰试样水化产物的 SEM 照片。由图 8 可看出,水化早期主要形成 C-S-H 凝胶、Ca(OH)₂、AFt、AFm 等水化产物,但空隙率很大,晶体形态尚未发育完全,如 Ca(OH)₂ 还没有形成六方板状结构;C-S-H 凝胶主要以 II 型为主,等大粒子的 III 型 C-S-H 很难发现。表明 3 d 试样水化较浅,水化产物发育较差;空白浆体含有较多的 C-S-H 凝胶,40% 粉

煤灰试样中含有较多的钙矾石 AFt,因为空白样含有相对较多的水泥,水化形成较多的 C-S-H 凝胶,40% 粉煤灰试样因石膏、石灰能够激发试样形成钙矾石 (AFt)^[9,10]。

图 9 表明,28 d 水化后期主要形成纤维状颗粒 (I 型) 交错的网状 (II 型) 及等大颗粒 (III 型) 水化硅酸钙 C-S-H 凝胶,长度在几十 μm 以上的钙矾石 AFt,大量立方、长方及六方板状结构的 Ca(OH)₂、花朵状的 AFm。水化产物发育相对完善,相互交织在一起,不断生长,覆盖在水泥石的表面,并不断向空隙处生长,形成密实的整体结构。试样中石膏、石灰激发试样形成更多的钙矾石 AFt,后期强度提高^[11]。

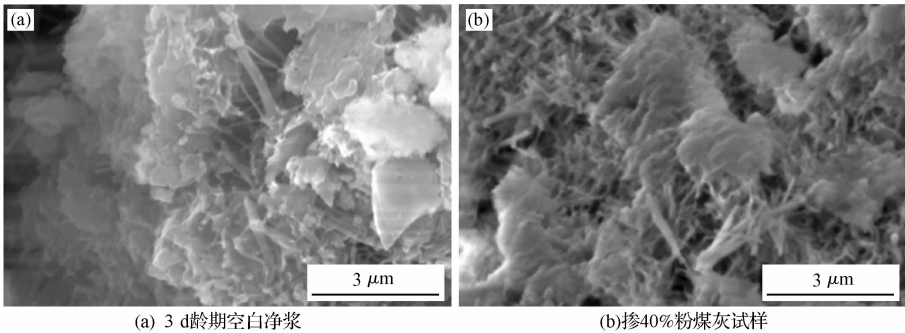


图 8 SEM 3 d 龄期空白净浆和掺 40% 粉煤灰试样形貌照片
Fig. 8 Scan electron microscope (SEM) image of 3 days blank paste sample and 40% fly ash sample

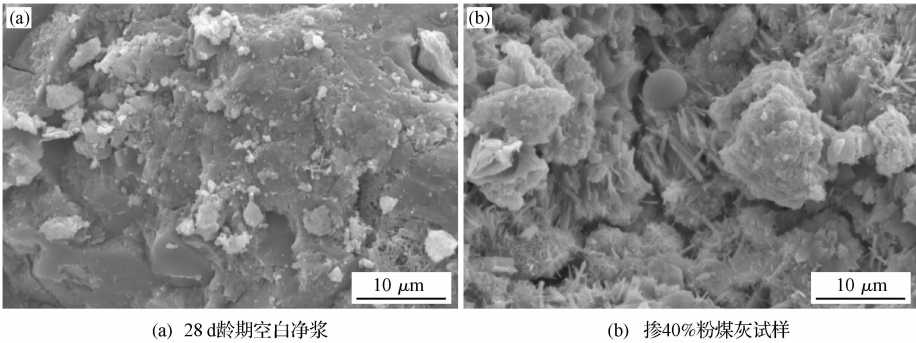


图 9 SEM 28 d 龄期空白净浆和掺 40% 粉煤灰试样形貌照片
Fig. 9 Scan electron microscope (SEM) image of 28 days blank paste and 40% fly ash

3 结 论

(1) 增钙后,粉煤灰水泥基试样随粉煤灰掺量

的增加,水泥凝结时间明显延缓。
(2) 增钙后,粉煤灰水泥基试样水化热小于纯水泥浆体水化热,但降低比例小于煤矸石,表明掺粉

煤灰水化性能优于掺煤矸石。

(3)即使采用增钙活化粉煤灰、煤矸石,由于早期水化性能弱不能在低标号水泥基材料中大掺量使用。

(4)DSC-TG 图谱中形成多个吸热峰,吸热明显,并伴随明显的失重,早期自由水、 CaCO_3 较多,后期形成较多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-S-H、AFt 等水化产物,说明增钙粉煤灰水泥水化过程早期水化性能弱,后期持久。

(5)XRD 图谱表明,煤矸石的早期活性比粉煤灰的早期活性好,可以利用煤矸石和粉煤灰活性的互补性,拓展废弃物的利用领域。

(6)SEM 扫描可见,增钙粉煤灰水泥基材料水化早期形成 C-S-H 凝胶、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、AFt、AFm 等水化产物;后期六方、立方形状、I 型 C-S-H、II 型 C-S-H、III 型 C-S-H 凝胶互连接、填充,水泥基材料强度提高。石灰、石膏的激发性对早期形成钙矾石 AFt,后期 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次反应,进一步形成了 C-S-H 凝胶、AFt、AFm 等水化产物,对耐久性能有促进作用。

参考文献

[1] 叶巧明,张其春.提高石灰石掺量增加粉煤灰活性的研究.成都理工学院学报,2002,29(6):702~704

- [2] 但建明,王培铭.煤矸石细度和掺量对水泥性能的影响.建筑材料研究学报,2007,10(1):77~82
- [3] 黄宝,谢友均,刘宝举.粉煤灰掺量和细度对水泥凝结时间的影响.水泥,2003,(12):4~6
- [4] 胡曙光,王晓,吕林女,等.煤矸石对硅酸盐水泥水化历程的影响.水泥,2005,(8):5~7
- [5] 郭伟,李东旭,陈建华,等.添加不同温度煅烧煤矸石水泥的早期水化及浆体的显微结构.硅酸盐学报,2005,33(7):897~906
- [6] 王绍东,赵镇浩.新型磷渣硅酸盐水泥的水化特征.硅酸盐学报,1990,18(4):379~384
- [7] 都素菊,蒋武锋,韩秀丽,等.石灰活性对烧结矿质量的影响.中国冶金,2008,(1):13~16
- [8] 曹彦卓,董放战,张生.石灰活性对氧化铝溶出率的影响.轻金属,2007,(5):21~23
- [9] 赵振东.石灰土中石灰活性衰减规律研究.交通科技,2005,(4):98~100
- [10] Mun K. J., Hyoung W. K., Lee C. W. Basic properties of non-sintering cement using phosphogypsum and waste lime as activator. Constr Build Mater, 2007, 21: 1342 ~ 1350
- [11] Wan Huiwen, Shui Zhonghe, Lin Zongshu. Analysis of geometric characteristics of GBFS particles and their influences on cement properties. Cem. Concr. Res., 2004, 34(1):133~137