

超细粉煤灰与原灰在水泥砂浆中的水化特征对比研究

符国力^{1,2},冯绍航^{1,2},李 辉^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710055;
2. 西部建筑科技国家重点实验室(筹), 陕西 西安 710055)

摘 要: 主要对比研究了粉煤灰原灰颗粒和超细粉磨后的粉煤灰颗粒在水泥砂浆中的水化过程, 利用 SEM 对水化行为进行了微观观察, 并结合砂浆试块 3 d、7 d、28 d 抗折、抗压强度. 结果表明: 粉煤灰的细度对试块的强度影响最大, 尤其是后期对抗压强度, 在相同掺量下, 强度相差达 2 倍左右; 粒径在 5 μm 左右的粉煤灰颗粒在养护初期就已经开始水化, 且水化速率较快, 在 28 d 时水化程度已经很充分, 粉煤灰原灰颗粒即使养护到 28 d 龄期时, 水化程度仍然很低; 掺入细灰的试体各个龄期的结构均比原灰的要致密, 且钙矾石的生长更快.

关键词: 超细粉煤灰; 水化; 微观结构; 扫描电镜

中图分类号: TQ172.4⁺4 文献标志码: A 文章编号: 1006-7930(2011)03-0385-06

粉煤灰是现代燃煤电厂的副产品. 我国是一个产煤大国, 以煤炭为电力生产基本燃料的状况, 在长时间内不会改变. 据国家能源局统计, 2010 年原煤产量为 31 亿 t 左右. 中国煤炭产量中, 70% 的煤炭用于发电, 由此产生的粉煤灰占燃煤总量的 30% 左右. 2010 年中国产生粉煤灰约 6 亿 t. 给我国生态环境造成巨大的承担压力.

将粉煤灰作为掺合料用于水泥及混凝土行业是目前粉煤灰处理的主要方式, 但由于粉煤灰的自身特性, 未经分选的粉煤灰的水化速度慢, 用于混凝土后不利于早期强度的发展, 为认识粉煤灰和提高粉煤灰的活性, 国内外研究者作了大量的工作^[1-11]. 本文对超细粉煤灰与原灰在砂浆中的水化特征进行了 SEM 观察, 并对对砂浆的力学性能进行了实验检测.

1 实验原料与实验方法

1.1 原材料

粉煤灰: 为西安渭河电厂湿排灰, 其主要化学成分见表 1:

表 1 粉煤灰化学分析										/ wt%
Tab. 1 The chemical analysis of fly ash										
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	TiO ₂	Loss	Σ
29.8	48.2	6.5	6.6	0.53	1.25	0.56	1.47	1.2	3.02	99.13

粒度分布测试结果表明, 原灰平均粒径为 55.35 μm , $d_{10} = 3.877 \mu\text{m}$, $d_{50} = 38.56 \mu\text{m}$, $d_{90} = 133.7 \mu\text{m}$, 最高峰值所对应的粒径为 116.3 μm .

水泥熟料: 来自陕西尧柏特种水泥有限公司, 实测 28 d 抗压强度为 46 MPa.

石膏: 尧柏特种水泥有限公司提供的天然二水石膏.

超细粉煤灰: 自制超细粉煤灰, 粒径分布见表 2:

表 2 超细粉煤灰颗粒粒径分布
Tab. 2 The particle size distribution of U-FA

Particle size / μm	Volume / %	Cumulative volume / %	Particle size / μm	Volume / %	Cumulative volume / %
1	25.5	25.5	7~8	2.9	78.9
1~2	22.0	47.5	8~9	2.4	81.3
2~3	9.2	56.7	9~10	2.0	83.3
3~4	6.3	63.0	10~20	10.7	94.0
4~5	5.2	68.2	20~30	4.0	98.0
5~6	4.3	72.5	30~40	1.2	99.2
6~7	3.5	76.0	40~60	0.8	100.0

体积中位径 $d_{50}=2.213\ \mu\text{m}$, 且 $10\ \mu\text{m}$ 以下颗粒占总体积的 83.3%, 在颗粒分布的区间中, $1\ \mu\text{m}$ 以下颗粒所占体积比例最大, 达到 25.5%.

配制的水泥: 将各原料粉磨混合均匀, 粒径分布见表 3.

表 3 各水泥试样粒度分布参数对比 / μm
Tab. 3 The comparison of sample size distribution parameter / μm

No.	Mean	Mode	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Y640	44.95	127.6	4.319	29.44	116.9
X640	14.16	21.69	0.829	7.12	39.49

编号说明: X 表示掺入超细粉煤灰, Y 表示掺入粉煤灰原灰, 4 表示粉煤灰掺量为 40%, 按国标对粉煤灰进行最大量掺加.

1.2 试验设备与方法

用密封式化验制样粉碎机对粉煤灰进行超细粉磨 90 min, 得到超细粉煤灰, 用激光粒度分析仪 LS230 检测超细粉煤灰的粒径, 用 QUANTA200(附能谱 EDAX)扫描电子显微镜对水化砂浆样品进行定期观察, 样品的抗折抗压强度按 GB/T17671-1999 方法测定.

2 实验结果与分析

2.1 宏观强度试验

对上述实验室配制的水泥进行宏观强度试验与常规检验, 结果见表 4、表 5.

表 4 胶砂试块抗折抗压强度
Tab. 4 The flexural and compressive strength of mortar block /MPa

No.	3 d		7 d		28 d	
	Flexural strength	Com pressive strength	Flexural strength	Compressive strength	Flexural strength	Compressive strength
Y640	2.63	12.96	2.92	17.92	4.21	22.55
X640	3.52	20.32	5.05	35.25	7.52	46.90

表 5 标准稠度需水量、凝结时间与安定性试验结果
Tab. 5 Results of water requirement of normal consistency, setting time and soundness

No.	Water requirement of normal consistency %	Setting time / min		Soundness
		Initial setting time	Final setting time	
Y640	27.3	200	293	✓
X640	28.3	235	305	✓

试验表明: 超细粉煤灰水泥的各龄期抗折抗压强度均远高于粉煤灰原灰水泥强度, 而且随着龄期的延长, 二者之间的差距在扩大, 抗折强度比 3 d 的 1.34, 7 d 增加到 1.73, 28 d 增加到 1.79, 抗压强度比

从 3 d 的 1.57、7 d 增加到 1.97、28 d 增加到 2.08; 从抗折抗压强度比来看, 超细粉煤灰的加入, 早期的强度增进幅度较大. 超细粉煤灰水泥的标稠用水量、初、终凝结时间较原灰水泥均略有增加, 安定性均合格. 由于超细粉煤灰颗粒粒径小, 其比表面积显著增大, 使其标稠用水量略有增加. 对照国标 GB175-2007, 原灰水泥不能达到 32.5 强度等级的要求, 对于水泥来讲属于不合格产品, 而超细粉煤灰水泥达到 42.5 强度等级的要求, 性能得到显著提升.

2.2 试块的微观形貌试验分析

对各龄期的试块进行 SEM 电镜观察, 见图 1 ~ 图 3.

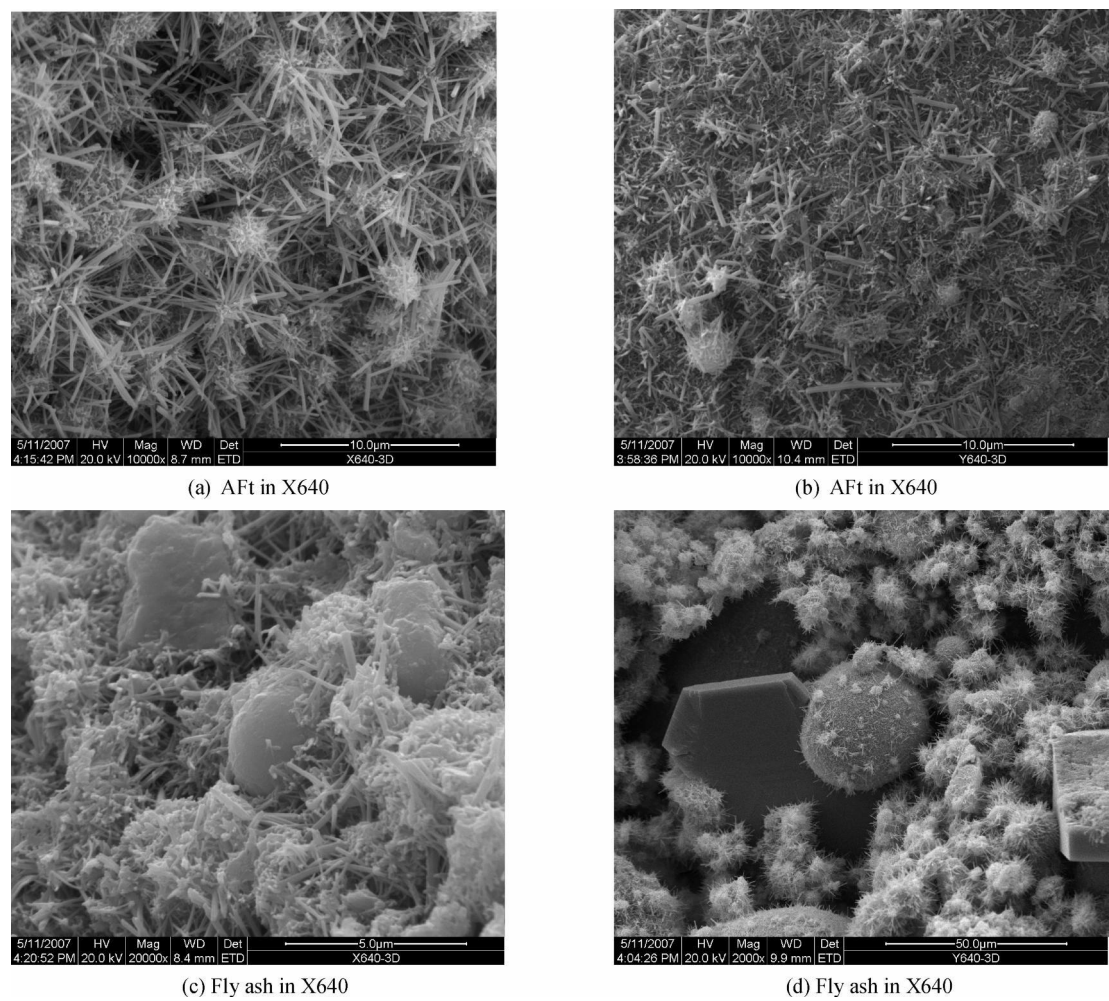
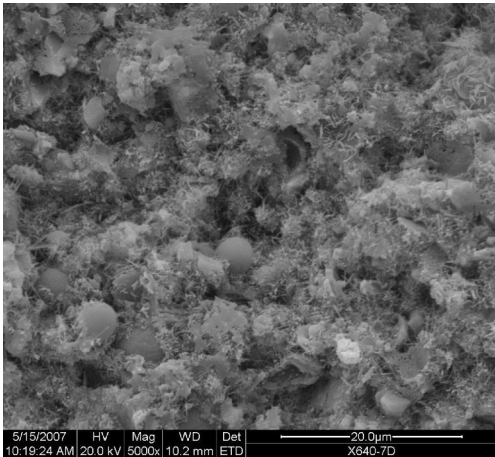


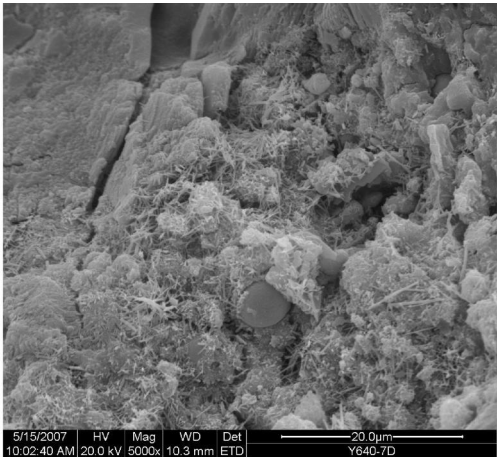
图 1 试样水化 3 d 时微观形貌对比图
Fig. 1 Micro-topogaphy comparison on hydration 3 d

水化 3 d 时, 由图 1(a)、(b)可知: 与 Y640 相比较, X640 试块空隙中的钙矾石生长快速, 而且发育良好, 已经长成粗针形, 数量众多, 超细粉煤灰形成了微核, 各微核间生成的 AFt 交联紧密; 由图 1(c)、(d)可知: 经过超细粉磨后, X640 中的粉煤灰颗粒已经开始出现水化迹象, 颗粒内部有物质在向外生长, 颗粒内部晶体已经有少量显现, 大量的钙矾石与粉煤灰颗粒连接紧密, 且钙矾石的生长很好, 而 Y640 中的粉煤灰颗粒尚未开始水化, 粉煤灰颗粒表面覆盖了一层凝胶, 凝胶中的钙矾石稀少、细小.

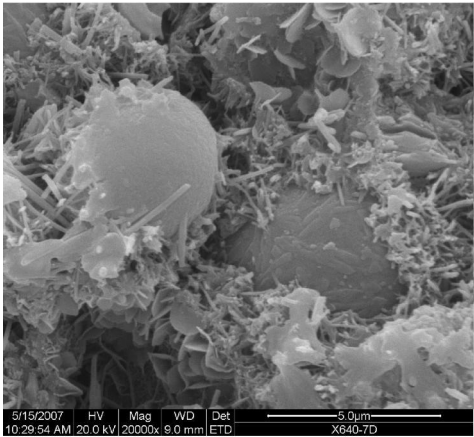
水化 7 d 时, 由图 2(a)、(b): X640 中, 微细粉煤灰颗粒均匀填充于凝胶中, 针状钙矾石数量较少, 大部分已经交联成小片凝胶, Y640 中钙矾石还是细针状, 还在发育之中; 由图 2(c), X640 中粉煤灰颗粒进一步水化, 与凝胶之间有一层反应层, 且反应层有分离的趋势, 粉煤灰内部的晶体清晰可见; 由图 2(d), Y640 中粉煤灰颗粒表面光滑, 水化现象仍不明显, 凝胶中钙矾石较 3 d 时有所增加但较细长.



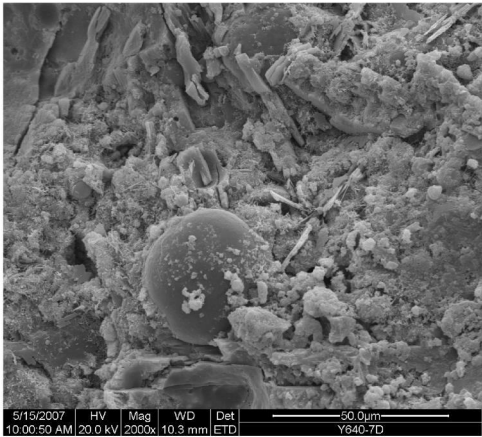
(a) Sample X640



(b) Sample X640



(c) Fly ash in X640



(d) Fly ash in X640

图 2 试样水化 7 d 时微观形貌对比图

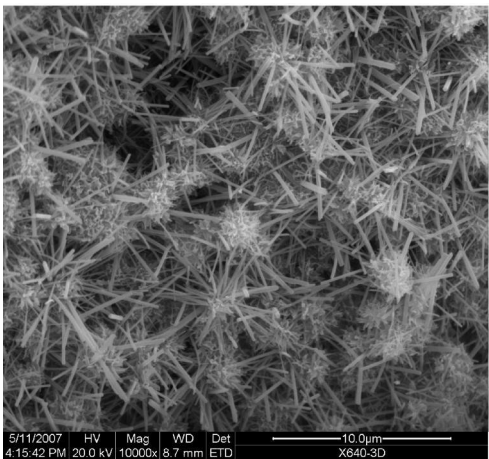
Fig. 2 Micro-topography comparison on hydration 7 d

养护 28 d 时,由图 3(a)、(b): Y640 中试块结构疏松,存在大量小孔,而 X640 中,凝胶形成致密的网状整体,是 X640 强度较高的原因之一;由图 3(c),X640 中的粉煤灰颗粒水化良好,粉煤灰颗粒与凝胶间有明显的结合层,粉煤灰颗粒与凝胶结合紧密.由图 3(d),Y640 中的粉煤灰颗粒开始水化,与 X6407d 的水化程度相当,可以见到颗粒内部的晶体.

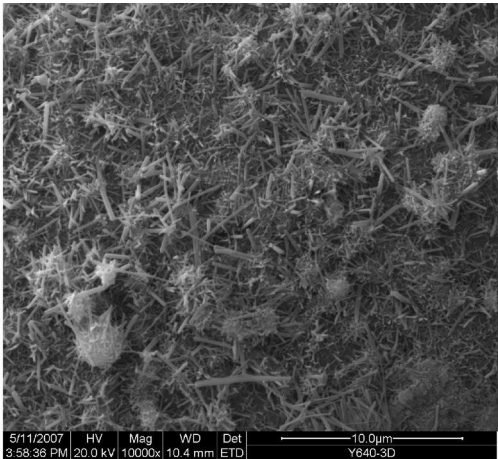
通过比较 X640 与 Y640 在水泥砂浆中水化过程的 SEM 观察结果分析可知:粉煤灰经超细粉磨后,在水泥净浆中的反应进程显著加快,颗粒中活性物质的析出,参差的粉煤灰颗粒结构使其与水泥净浆的结合更为紧密;各个龄期下,Y640 中基本找不到 10 μm 以下的颗粒,而 X640 中仅 5 μm 左右的粉煤灰颗粒可以看见,粒径小于 2 μm 的粉煤灰颗粒均不能清晰看见,而小于 2 μm 的粉煤灰颗粒总量为 47.5%,它们与水泥快速水化反应形成凝胶,是 X640 各龄期强度高的原因之一.

3 结 论

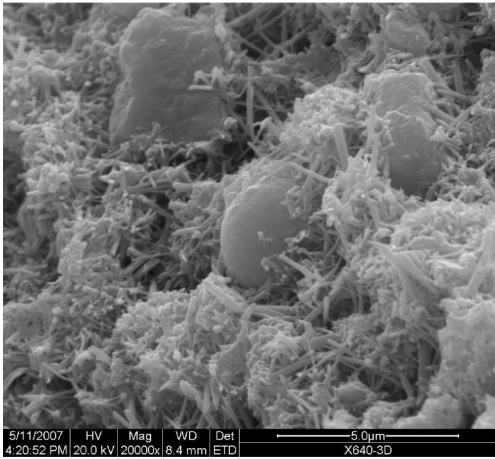
- (1)粉煤灰的细度对试块的强度影响大,对早期的影响更大,强度差最大可达 2 倍.
- (2)超细粉煤灰颗粒在养护初期就已经开始水化,且水化速率较快;在 28 d 时水化程度已经很充分,颗粒内部的晶体结构已经显现,原灰颗粒在养护到 28 d 龄期时,水化程度仍然很低.
- (3)超细粉煤灰水泥砂浆各龄期的结构均致密少孔,界面结合紧密;而原灰水泥砂浆各龄期的结构均疏松多孔.



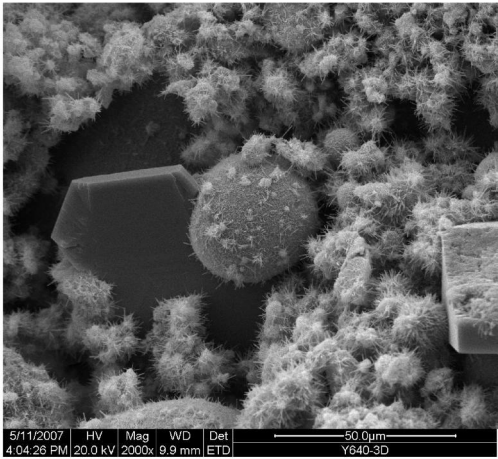
(a) Aft in X640



(b) Aft in X640



(c) Fly ash in X640



(d) Fly ash in X640

图 3 试样水化 28 d 时微观形貌对比图

Fig. 3 Micro-topography comparison on hydration 28 d

(4)超细粉煤灰水泥砂浆中钙矾石只在早期出现, 后期就已经生长完全, 与凝胶形成一体; 而原灰水泥砂浆中由于疏松多孔, 钙矾石在各个龄期中均存在, 即使在 28 d 依然存在, 还没有生长完全使其不能对强度产生贡献.

(5)占超细粉煤灰 47.5 %的超细颗粒(粒径小于 2 μ m 的粉煤灰颗粒)在水泥中的水化快速, 各龄期均不能看到其存在.

(6)超细粉煤灰水泥砂浆体系密实、界面结合紧密、孔少是其强度高的主要原因.

参考文献 References

[1] 蒋林华, 林宝玉, 蔡跃波. 高掺量粉煤灰水泥凝胶材料的水化性能研究[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(6): 695-701.
JIANG Lin-hua, LIN Bao-yu, CAI Yue-bo. Study on hydration properties of cement binders with a large amount of fly ash [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 1998, 26(6): 695-701.

[2] BERRY E E, HEMMINGS R T. Mechanisms of hydration reactions in high volume fly ash pastes and mortars [J]. Cement Concrete Composites 1990, 20(12): 253-261.

[3] KUTCHKO Barbara G, KIM Ann G. Fly ash characterization by SEM-EDS[J]. Fuel, 85(2006) 2537 - 2544.

[4] 周士琼, 他益进, 尹 健, 等. 超细粉煤灰的性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2003(5): 513-516.
ZHOU Shi-qiong, LI Yi-jin, YIN Jian, et al. Research on properties of ultra-fine fly ash [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2003(5): 513-516.

- [5] ETSUO Sakaia, SHIGEYOSHIMiyaharab, SHIGENARI Ohsawa, et al. Hydration of fly ash cement[J], Cement and Concrete Research, 2005, 35: 1135 – 1140.
- [6] DIAMOND S, RAVINA D, LOVELL J. The occurrence of duplex films on fly ash surfaces[J]. Cem Concr Res, 1980, 10(2): 297-300.
- [7] 袁润章, 朱颀安, 章丽云. 粉煤灰活性与结构的关系及提高其活性的途径[J]. 武汉工业大学学报, 1982, 4(3): 261-271.
YUAN Run-zhang, ZHU Jie-an, ZHANG Li-yun. The relation between the structure and the pozzolanic reactivity of fly ash and the way for increasing its reactivity[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1982, 4(3): 261-271.
- [8] 潘国耀, 毛若卿, 高琼英等. 超细粉煤灰及其特性研究[J]. 武汉工业大学学报, 1995(6): 5-7.
PAN Guo-yao, MAO Ruo-qing, GAO Qiong-ying, GUAN Chang-sheng. Investigation on the Property of Ultra-fined Fly Ash[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1995(6): 5-7.
- [9] 李 辉, 商博明, 徐德龙, 等. 粉煤灰中磁珠的微观结构及化学组成[J]. 矿业研究与开发, 2006, 12(6): 65-68.
LI Hui, SHANG Bo-min, XU De-long, et al. Microstructure and chemical composition of ferrous micro-bead separated from fly ash [J]. Mining Research and Development, 2006, 12(6): 65-68.
- [10] 李 辉, 商博明, 冯绍航, 等. 粉煤灰理化性质及微观颗粒形貌研究[J]. 粉煤灰, 2006, 10(5), 18-20.
LI Hui, SHANG Bo-min, FENG Shao-hang et al. Research on aphysical and Chemical Properties and Microstructure of Fly Ash Grain[J]. Coal Ash China, 2006, 10(5): 18-20.
- [11] 冯绍航, 李 辉, 等. 超细粉煤灰及其在水泥净浆中的水化特征研究[J]. 混凝土, 2009(3): 38-40.
FENG Shao-hang, LI Hui, et al. Characteristics of ultra-fine fly ash and hydration in cement paste[J]. Concrete, 2009(3): 38-40.

Hydration character comparison of fly ash and ultra-fine fly ash in cement mortar

FU Guo-li^{1,2}, FENG Shao-hang^{1,2}, LI Hui^{1,2}

(1. School of Materials Sci. and Eng., Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China;

2. State Key Laboratory of Architecture Science and Technology in West China(XAUAT), Xi'an 710055, China)

Abstract In this paper, the hydration process of original fly ash(O-FA) and ultra-fine fly ash(U-FA) in cement mortar were studied by SEM, and strength experiment such as flexural and compressive strength of mortar block at 3 d, 7 d, 28 d were compared. The results showed that the diameter of fly ash had the most important impact on macro-strength of mortar block, especially on the late compressive strength. Under the same content of FA, the difference of strength was almost two times between U-FA and O-FA. The fly ash at an average diameter of about 5 μ m had already begun to hydrate in the early time, and the rate of hydrate is faster than the original FA. With in 28 days, the Hydration degree of U-FA is sufficiency, while that of O-FA remains low. The Structure of mortar block with U-FA is more compact than that with O-FA, and the growth of Aft with U-FA is also quicker than that with O-FA.

Key words: ultra-fine fly ash, hydration, microstructure, SEM