

# 粉煤灰对硅酸盐水泥-铝酸盐水泥-石膏三元体系性能的影响

史琛<sup>1</sup>, 何廷树<sup>1</sup>, 李益民<sup>2</sup>, 靳宝华<sup>1</sup>

(1.西安建筑科技大学材料与矿资学院, 陕西 西安 710055; 2.陕西唐都水泥制品有限公司, 陕西 西安 710061)

**摘要:** 硅酸盐水泥-铝酸盐水泥-石膏三元体系具备明显的快硬、快凝、补偿收缩的性能, 在该体系中掺入粉煤灰可以部分取代水泥降低成本, 改善三元体系的工作性能, 满足不同修复工程的需要。研究了不同掺量粉煤灰对三元体系的水化历程的影响, 测试了浆体流动度、凝结时间以及硬化砂浆的强度和体积变形性能, 并用X-射线衍射分析(XRD)对微观结构进行分析。结果表明: 粉煤灰可以提高三元体系的流动性, 并且延长其经时损失, 当掺量大于20%时, 三元体系的凝结时间明显延长。随着粉煤灰掺量的增加, 硬化砂浆的强度降低, 早期体积膨胀率减小但后期不收缩。综合考虑, 粉煤灰的掺量控制在20%~30%, 可以满足实际工程的需要。

**关键词:** 三元体系; 粉煤灰; 钙矾石; 铝酸盐水泥

**中图分类号:** TU398.9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-7930(2016)03-0459-04

## Effects of fly ash on the performances of portland cement- aluminate cement- gypsum ternary cementitious system

SHI Chen<sup>1</sup>, HE Tingshu<sup>1</sup>, LI Yimin<sup>2</sup>, JIN Baohua<sup>1</sup>

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

2.Shaanxi Tangdu Cement Products Technology Co., Ltd, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** The ternary system of Portland cement-aluminate cement-gypsum has obviously rapid hardening, fast-setting, shrinkage-compensating performances. In this system, fly ash can partially replace cement to reduce the cost, and improve workability to meet the needs of different projects. In this paper, the effects of different fly ash amount on the hydration process of the ternary system have been studied via testing the fluidity, setting time, strength and expansion rate. The microstructure was studied by X-ray diffraction (XRD) analysis. The results show that the fly ash can promote the fluidity of the ternary system. When the fly ash amount is higher than 20%, the setting time of the ternary system increases obviously. With the increase of the amount of fly ash, the strength of the ternary system is decreased and the expansion rate is decreased in the early age. The amount of fly ash can meet the need of actual engineering when it remains between 20% ~30%.

**Key words:** the ternary system; fly ash; Aft; calcium aluminate cement

水泥混凝土建筑材料的修补或翻新将成为未来整个建筑行业的主要任务之一, 对受损结构采取合理的措施加固、修复, 可以使结构重新达到设计使用年限或者达到更长的服役寿命。目前常用的修补材料有无机和有机两大类, 有机修补材料配比复杂、施工要求条件高、价格昂贵并且与既有混凝土结构的相容性较差, 而无机修补材料中以硅酸盐水泥-铝酸盐水泥-石膏为主要成分的三元胶凝体系具备明显的快硬、快凝、补偿收缩的性能, 成本较低并与原混凝土相容性好, 目前正在修补工程中大量使用<sup>[1-2]</sup>。

三元体系中的铝酸盐水泥价格比较高, 在此体系中掺入粉煤灰可以部分取代水泥, 调节各组分的

比例, 控制铝酸盐水泥的掺量, 更好的降低成本, 并且一些修补工程因三元胶凝体系修补材料凝结时间过快导致施工困难, 又需要采用泵送施工对流动性有较高要求, 而粉煤灰通过互补和叠加效应可调控修补材料的流变性能、凝结时间和强度<sup>[3]</sup>, 满足不同工程的需要。而粉煤灰对该三元体系各项性能的影响规律和机理尚无文献报道。

有鉴于此, 主要研究不同掺量粉煤灰对硅酸盐水泥-铝酸盐水泥-石膏三元体系流动性、凝结时间、强度和膨胀性能的影响, 并通过XRD分析水化产物组成解释水化机理, 补充现有修补材料理论研究的空缺, 更好的指导修补材料的实际工程应用。

收稿日期: 2015-08-31 修改稿日期: 2016-04-08

基金项目: 陕西省自然科学基金研究计划基金资助 (2014JQ7251); 西安建筑科技大学校科技基金资助 (QN1421); 西安建筑科技大学校人才基金资助 (RC1341)

作者简介: 史琛 (1985-), 女, 博士, 讲师, 主要从事建筑材料的研究。E-mail: shichen@xauat.edu.cn

## 1 试验

### 1.1 原材料

(1) 硅酸盐水泥采用西安雁塔水泥股份有限公司生产的P·O 42.5水泥,其物理性能如表1所示。

表1 硅酸盐水泥的物理性能

Tab.1 Physical properties of Portland cement

比表面积 /m <sup>2</sup> ·kg	SO <sub>3</sub> /%	MgO /%	凝结时间 /min		抗折强度 /MPa		抗压强度 /MPa	
			初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d
348	2.75	3.82	166	254	6.2	7.5	32.4	57.5

(2) 铝酸盐水泥选用郑州长城特种水泥有限公司生产的特诺(TERNAL)-CC型CA-50水泥,水泥的化学组成为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 52.4%、SiO<sub>2</sub> 7.81%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.42%及R<sub>2</sub>O 0.37%,其物理性能如表2所示。

表2 CA-50铝酸盐水泥的物理性能

Tab.2 Physical properties of CA-50 aluminat cement

比表面积 /m <sup>2</sup> ·kg	细度 /%	凝结时间 /min		抗折强度 /MPa			抗压强度 /MPa		
		初凝	终凝	6 h	1 d	3 d	6 h	1 d	3 d
580	17.8	33	95	3.3	5.9	6.9	22.8	49.6	60.2

(3) 石膏采用国药集团化学试剂有限公司生产的二水石膏。

(4) 三元胶凝体系的组成(质量比):普通硅酸盐水泥75%、铝酸盐水泥17%、二水石膏8%。

(5) 粉煤灰选用陕西蒲城电厂二级灰。

(6) 砂选用厦门艾思欧标准砂有限公司生产的中国ISO标准砂,外加剂采用萘系减水剂(粉剂)。

### 1.2 试验方法

水泥净浆流动度按GB/T8077-2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》测试,水泥标准稠度用水量和凝结时间按GB201-2000《铝酸盐水泥》和GB/T1346-2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》测定,胶砂强度按GB/T17671-1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》测定。

限制膨胀率测定按照《混凝土膨胀剂》(JC476-2001)标准中规定的限制膨胀率试验方法测试胶砂试件的限制膨胀率。试件的制备和养护与力学性能测定的试件同条件。

XRD分析样品制备:将需要检测的配方制成水灰比0.29的净浆,将净浆与同配方的胶砂放在同一养护条件下分别养护1 d和7 d,到达养护龄期后取出,用无水乙醇终止水化。

## 2 结果与分析

### 2.1 粉煤灰对三元体系流动性的影响

选择粉煤灰掺量10%~50%,掺入硅酸盐水泥-

铝酸盐水泥-石膏三元体系中进行流动性试验,所得的试验结果如图1所示。

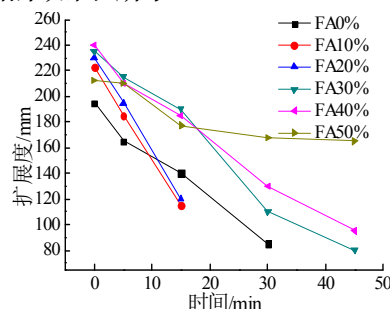


图1 粉煤灰掺量对三元胶凝体系流动性的影响

Fig.1 The influence of FA on the fluidity of the ternary cementitious system

由图1可以看出,未掺粉煤灰的三元体系浆体初始扩展度为195 mm,掺入粉煤灰后,浆体初始扩展度都能达到210 mm以上,随着粉煤灰掺量的增大,初始扩展度先增大后减小.当粉煤灰掺量为50%时,净浆经时损失量比较小,45 min时还有流动性,掺量为30%~40%时,净浆经时损失幅度与未掺组差不多,但掺量为10%和20%时,浆体15 min就完全失去了流动性。

出现这样变化的原因可能是由于粉煤灰的活性比较低,和Ca(OH)<sub>2</sub>发生反应的只占一小部分,如果粉煤灰掺量比较大,可能会有大量剩余的粉煤灰没有发生二次反应.粉煤灰的形态效应能增加体系的流动性,而随着其掺量增加,体系流动度整体上是增加的,净浆经时损失也在变小<sup>[4]</sup>。

### 2.2 粉煤灰掺量对三元体系凝结时间的影响

选择粉煤灰掺量10%~50%,掺入硅酸盐水泥-铝酸盐水泥-石膏三元体系中测试其凝结时间,所得结果如图2所示。

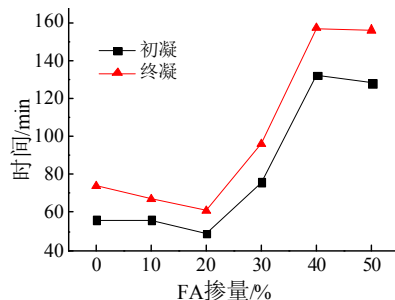


图2 粉煤灰掺量对三元胶凝体系凝结时间的影响

Fig.2 The influence of FA on the setting time of the ternary cementitious system

图2可以看出,随着粉煤灰掺量增加,三元体系的初凝时间和终凝时间先减小后大幅度增加,最终趋于平缓.这说明粉煤灰能延缓三元体系的凝结,并且当粉煤灰掺量大于30%时,三元胶凝材料的凝结时间明显延长.粉煤灰会与Ca(OH)<sub>2</sub>发生二

次水化反应,所以 $C_3S$ 会因为 $Ca(OH)_2$ 的消耗而加速水化,从而导致凝结时间缩短.但是当粉煤灰掺量增大后会大量消耗 $Ca(OH)_2$ ,导致AFt的生成受到影响,造成参与生成AFt的石膏剩余,对水泥产生缓凝作用,凝结时间因此延长<sup>[5]</sup>.对比流动性结果,粉煤灰掺量为10%和20%这两组流动性都较小,而且20%掺量的凝结时间最短,说明20%的掺量基本可以完全消耗三元体系水化产生的 $Ca(OH)_2$ .

### 2.3 粉煤灰掺量对三元体系力学性能的影响

综合考虑流动度和凝结时间测试结果,50%粉煤灰掺量不适合实际工程使用,故选择粉煤灰掺量10%~40%,掺入硅酸盐水泥-铝酸盐水泥-石膏三元体系中测试其胶砂强度,所得结果如图3所示.

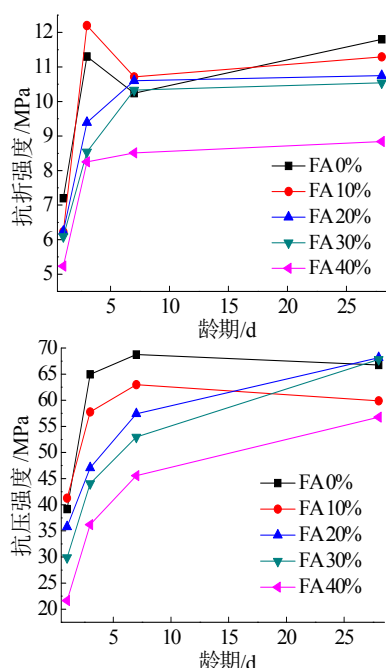


图3 粉煤灰掺量对三元体系胶砂强度的影响

Fig.3 The influence of FA on the strength of the ternary cementitious system

由图3可以看出,粉煤灰掺入三元体系中后,试样的抗折和抗压强度整体上都会出现不同程度的下降.不掺粉煤灰和掺量为10%的硬化砂浆的抗折强度先增加后减小最后趋于平缓,其余掺量的试样强度随龄期的延长一直增加,并且水化28 d后掺量20%和30%的胶砂抗压强度高于其他三组.

在水化早期,粉煤灰参与火山灰反应的组分比较少,对强度贡献不大.因此,随着粉煤灰掺量的增加,胶砂强度降低.随着龄期的延长,由于粉煤灰的火山灰反应,胶砂强度增大.因此,在水化后期小掺量粉煤灰可以使试块的抗压强度提高.但是大掺量的粉煤灰使胶砂强度降低的原因是当体系中存在铝酸盐水泥和石膏时,铝酸盐矿物会与石膏共同作用生成钙矾石(AFt)或单硫型水化硫铝酸

钙(AFm),这一反应也会消耗硬化水泥石中的 $Ca(OH)_2$ ,铝酸盐水泥和粉煤灰消耗 $Ca(OH)_2$ 产生竞争<sup>[6]</sup>,随着粉煤灰掺量的逐渐增加,火山灰反应所需要的 $Ca(OH)_2$ 数量也相应增加,而体系中的 $Ca(OH)_2$ 越来越少.这样,当粉煤灰掺量较大时,水泥熟料水化所放出的 $Ca(OH)_2$ 不能满足粉煤灰火山灰反应的需要,使得粉煤灰不能充分反应.另一方面,铝酸盐水泥、粉煤灰和石膏三者作用将会使得体系中所含有的 $Ca(OH)_2$ 大幅减少,从而可能导致硬化砂浆孔溶液的碱度降低,而AFt通常是在一定的碱度条件下才能形成,在较低的碱度条件下AFt难以形成,因此,粉煤灰掺量为40%的试样抗折强度相比其他试样明显低的多.

### 2.4 粉煤灰掺量对三元体系体积变形性能的影响

石膏掺入硅酸盐水泥-铝酸盐水泥体系中,可以生成AFt,改善体系收缩的问题,将10%~40%的粉煤灰掺量掺入硅酸盐水泥-铝酸盐水泥-石膏三元体系中进行体积变形性能测试,所得结果如图4所示.

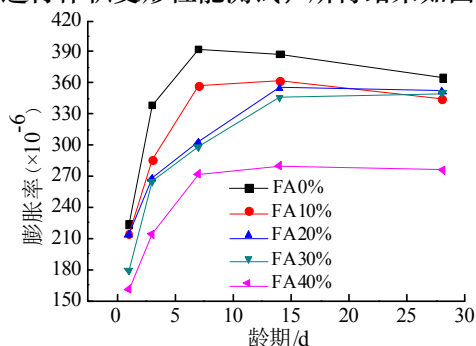


图4 粉煤灰掺量对三元体系限制膨胀率的影响

Fig.4 The influence of FA on the expansion rate of the ternary cementitious system

由图4可以看出,随着粉煤灰掺量的增加,试样的早期膨胀率减小,而养护至14 d后不掺粉煤灰和粉煤灰掺量为10%的试样体积收缩,而粉煤灰掺量大于等于20%的试样体积基本不变.掺量为40%的试样在各个龄期的膨胀率均最低.

在水化早期,随着粉煤灰掺量的增大,参与反应的水泥量减少,早期的水化产物减少,膨胀率降低.后期由于粉煤灰的微集料作用,填充于水泥颗粒间使其结构致密,并且粉煤灰的弹性模量大约为水泥颗粒弹性模量的2倍<sup>[7]</sup>,从而抑制收缩.

### 2.5 XRD分析

为了进一步了解三元胶凝体系的水化产物,对样品进行了XRD分析,根据宏观试验的结果,选取了6个具有代表性的样品,它们分别是未掺粉煤灰和粉煤灰掺量分别为20%和40%的样品在水化1 d和7 d后的试样,其XRD图谱如下所示.

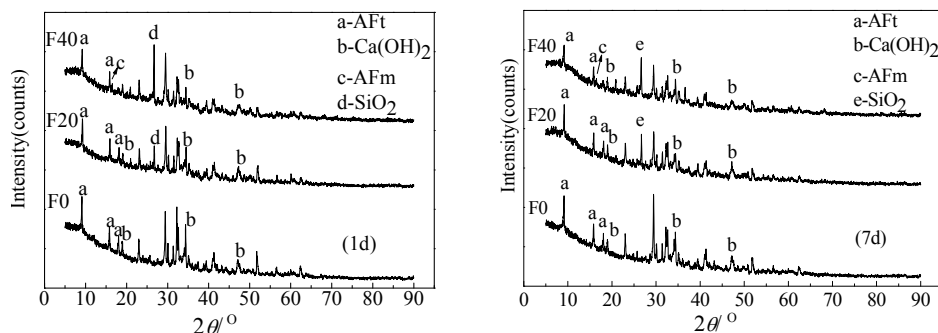


图5 三元胶凝体系不同水化时间的XRD 测试结果

Fig.5 The XRD results of the ternary cementitious at different curing time

由图5可知,粉煤灰掺量40%时图谱中出现单硫型硫铝酸钙(AFm)相,并且水化1 d时AFt和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 峰值比其他两组低,所以粉煤灰掺量大的试件早期膨胀率低;而7 d之后AFt峰值升高,说明试样中有AFt生成,所以7 d后强度也明显增长。

掺入粉煤灰后图谱出现 $\text{SiO}_2$ 相,随着粉煤灰掺量增加, $\text{SiO}_2$ 峰值逐渐增高,说明粉煤灰掺量越大,水化初期未反应的粉煤灰越多,同时也说明在石膏激发的作用下,体系中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不仅和粉煤灰中的活性 $\text{SiO}_2$ 发生反应,也与活性较低的结晶态石英发生反应<sup>[8]</sup>。从1 d到7 d  $\text{SiO}_2$ 的峰降低,说明粉煤灰发生了火山灰反应。这个过程会消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 导致体系碱度降低,使AFt形成受阻,体系强度降低。不掺粉煤灰的试样水化7 d后 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 峰降低,AFt峰增高,说明AFt的生成使强度增加幅度比较大,其他两组的变化不是很大,AFt的生成比较缓慢。

### 3 结论

研究了不同粉煤灰掺量对硅酸盐水泥-铝酸盐水泥-石膏三元体系性能的影响。得出以下结论:

(1) 粉煤灰可以有效提高三元体系的流动性,并且减小流动度经时损失。掺量为20%和30%时,初始流动度大且经时损失大,体系凝结时间最短,能够符合快速施工的要求。

(2) 水化初期随着粉煤灰掺量的增加,砂浆的抗折、抗压强度整体上均降低。随着龄期延长,其降低的幅度有所下降。但当粉煤灰掺量为20%和30%时,试样28 d抗压强度大于未掺粉煤灰的试样。

(4) 粉煤灰可以促进三元体系的微膨胀。随着粉煤灰掺量的增加,硬化砂浆的体积膨胀率减小,但随着龄期的延长,不掺粉煤灰试样的收缩大于掺加粉煤灰的试样。

(5) XRD图谱表明,粉煤灰使水化产物发生变化,掺量越大水化初期未反应粉煤灰越多,粉煤灰消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使体系碱度降低,AFt形成受阻。

### 参考文献 References

- [1] 叶正茂, 芦令超, 常钧, 等. 硫铝酸盐水泥基防渗堵漏材料凝结时间调控机制的研究[J]. 硅酸盐通报, 2005(4): 58-61.  
YE Zhengmao, LU Lingchao, CHANG Jun, et al. Study on the control mechanism of setting time for the sulphoaluminate cement-based waterproof material[J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2005(4): 58-61.
- [2] 王培铭, 孙磊, 徐玲琳, 等. 硅酸盐水泥与铝酸盐水泥混合体系的研究和应用[J]. 材料导报, 2013(1): 139-143.  
WANG Peiming, SUN Lei, XU Linglin, et al. Research and application of blends of portland cement and calcium aluminate cement[J]. Journal of Materials, 2013(1): 139-143.
- [3] 刘小兵, 陈福松. 硅酸盐水泥和铝酸盐水泥复合性能研究[J]. 粉煤灰, 2012, 24(4): 41-43.  
LIU Xiaobing, CHEN Fusong. Research on portland and aluminate cement composite properties[J]. Fly ash, 2012, 24(4): 41-43.
- [4] 商博明. 粉煤灰结构及粉煤灰胶凝材料水化的微观研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2006: 11-15.  
SHANG Boming. Microstructure of fly ash and hydration of cementitious material with fly ash[J]. Xi'an: Xi'an Univ. of Arch. & Tech., 2006: 11-15.
- [5] XU Linglin, WANG Peiming, ZHANG Guofang. Formation of ettringite in portland cement/calcium aluminate cement/calcium sulfate ternary system hydrates at lower temperature[J]. Construction and Building Materials, 2012(31): 347-352.
- [6] WANG Peiming, XU Linglin. Hydration properties of portland cement plus calcium aluminate cement at 20°C[J]. Procedia Engineering, 2012, 27(2): 253-260.
- [7] 赵庆新, 孙伟, 郑克仁. 水泥、磨细矿渣、粉煤灰颗粒弹性模量的比较[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(7): 837-841.  
ZHAO Qingxin, SUN Wei, Zheng Keren. Comparison for elastic modulus of cement, ground granulated blast-furnace slag and fly ash particles[J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2005, 33(7): 837-841.
- [8] 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, 29(4): 757-761.  
LUAN Xiaofeng, PAN Zhihua, WANG Dongdong. Study on the chemical activation of fly ash in fly ash blended portland cement system[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010, 29(4): 757-761.

(编辑 沈波)