

文章编号:1007-9629(2023)04-0419-10

超细粉煤灰和减水剂对 AAFA 胶凝材料 常温性能的影响

朱绘美^{1,2,3}, 张煜雯¹, 李 辉^{1,2,3,*}

(1. 西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710055;

2. 西安建筑科技大学 教育部生态水泥工程研究中心, 陕西 西安 710055;

3. 西安建筑科技大学 陕西省生态水泥混凝土工程技术研究中心, 陕西 西安 710055)

摘要:利用超细粉煤灰部分取代Ⅰ级粉煤灰,在常温条件下制备碱激发粉煤灰(AAFA)胶凝材料,并采用减水剂对其流动性能进行优化.结果表明:超细粉煤灰掺量为50%的AAFA浆体初凝时间为42 min,3 d抗压强度为12.78 MPa,但表观黏度太大,导致常规试验无法测出其流动度值;萘系减水剂可增强AAFA浆体中粉煤灰颗粒的分散程度,大幅降低浆体的表观黏度,显著提高其初始流动度及流动度保持率,但会包裹粉煤灰颗粒并弱化凝胶产物间的连接,延长AAFA浆体的凝结时间,并对其早龄期抗压强度产生不利影响;萘系-三聚氰胺复合减水剂亦可显著降低AAFA浆体的初始表观黏度,提升其初始流动度,同时影响浆体的聚合反应进程,对其抗压强度发展产生一定促进作用,但导致浆体流动度损失加大.

关键词:碱激发粉煤灰胶凝材料;超细粉煤灰;减水剂;常温性能

中图分类号:TQ536.4

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.04.012

Effect of Ultra-fine Fly Ash and Superplasticizer on Properties of Alkali-Activated Fly Ash Binder at Room Temperature

ZHU Huimei^{1,2,3}, ZHANG Yuwen¹, LI Hui^{1,2,3,*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055,

China; 2. Ecological Cement Engineering Research Center of Ministry of Education, Xi'an University of Architecture

and Technology, Xi'an 710055, China; 3. Shaanxi Ecological Cement & Concrete Engineering Technology Research

Center, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Alkali-activated fly ash (AAFA) binder was prepared with ultra-fine fly ash partially replacing Class I fly ash at room temperature, and its flowability was optimized by superplasticizer. The results show that the initial setting time of AAFA paste with 50% ultra-fine fly ash is 42 min, and the 3 d compressive strength is 12.78 MPa. As the apparent viscosity is too large to make it possible to test its fluidity value in conventional tests, naphthalene superplasticizer is added to enhance the dispersion of fly ash particles in AAFA paste, with the result that it significantly reduced the apparent viscosity, and thus improves the initial fluidity and fluidity retention of the paste. However, as the fly ash particles are encapsulated and the connection between the gel products is weakened, the

收稿日期:2022-03-12; 修订日期:2022-04-09

基金项目:固废资源化利用与节能建材国家重点实验室开放基金资助项目(SWR-2021-009);陕西省科学技术研究计划(2021GY-203, 2022GY-418, 2022KXJ-008);陕西省教育厅重点研发计划(20JS079, 20JY040);先进土木工程材料教育部重点实验室(同济大学)开放基金资助项目(202104)

第一作者:朱绘美(1986—),女,山东泰安人,西安建筑科技大学讲师,博士. E-mail:zhuhuimeitj@163.com

通讯作者:李 辉(1971—),女,河南三门峡人,西安建筑科技大学教授,博士生导师,博士. E-mail:sunshine_lihui@126.com

setting time of the AAFA paste is prolonged so as to be unfavorable to the compressive strength of the early age. Naphthalene-melamine composite superplasticizer also significantly reduced the initial apparent viscosity of AAFA paste and improved its initial fluidity. Moreover, due to its influence on the polymerization process, the development of compressive strength of AAFA paste is promoted, while the fluidity loss is accelerated.

Key words: alkali-activated fly ash (AAFA)binder; ultra-fine fly ash; superplasticizer; property at room temperature

利用碱激发剂化学激发粉煤灰制备的碱激发粉煤灰(AAFA)胶凝材料,相比于水泥具有显著的利废节能特征^[1],且在腐蚀性^[2-3]和高温^[4]等环境中表现出明显的性能优势.然而,粉煤灰中 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2)$ 低,玻璃体网络结构中的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 聚合度高,活性离子在常温下的溶解过程非常缓慢^[5],使得早期热养护成为制备 AAFA 胶凝材料的常规手段^[6].但热养护不仅极大限制了 AAFA 胶凝材料的工程应用,还易引发体积稳定性和耐久性问题^[7-8].因此,开发可常温养护的 AAFA 胶凝材料,既降低成本、节约能源,还能在黏结和修复等特殊领域应用中成为水泥的环保替代品.利用机械活化制备超细粉煤灰(UFA),增加颗粒的比表面积和结构缺陷,可显著提高粉煤灰的反应活性^[9].曹敏丽^[10]试验发现,当粉煤灰掺量为 30% 时,掺 UFA 的混凝土 7 d 抗压强度比掺 I 级粉煤灰的混凝土提高 20%.韩笑等^[11]将粉煤灰掺量固定为 50%,对比了 UFA 与普通粉煤灰对复合胶凝材料砂浆 3、7、28、90 d 抗压强度的影响,发现掺 UFA 的砂浆具有显著优势,90 d 抗压强度比普通粉煤灰组高 22% 左右.基于此,本文利用 UFA 等质量取代 I 级粉煤灰来制备 AAFA

胶凝材料,研究其常温养护下凝结时间、流动性及抗压强度的演变规律,分析 UFA 对 AAFA 胶凝材料常温养护性能的影响,并利用减水剂对其性能进行优化,以为 AAFA 胶凝材料的常温制备和应用提供参考.

1 试验

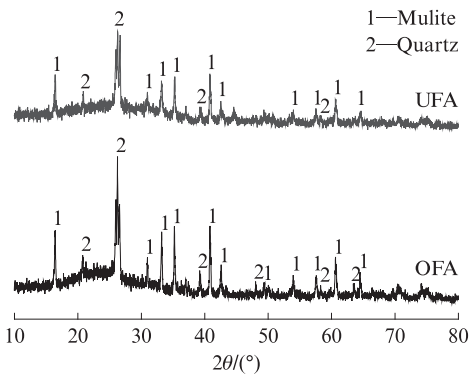
1.1 原材料

I 级粉煤灰(OFA)选用河南省某电厂提供的比表面积为 $196 \text{ m}^2/\text{kg}$ 的原状灰;超细粉煤灰(UFA)利用球磨机粉磨 OFA 得到,比表面积为 $624 \text{ m}^2/\text{kg}$;碱激发剂为工业级片状 NaOH;减水剂为巴斯夫(中国)有限公司产三聚氰胺减水剂(M)和萘系减水剂(N).

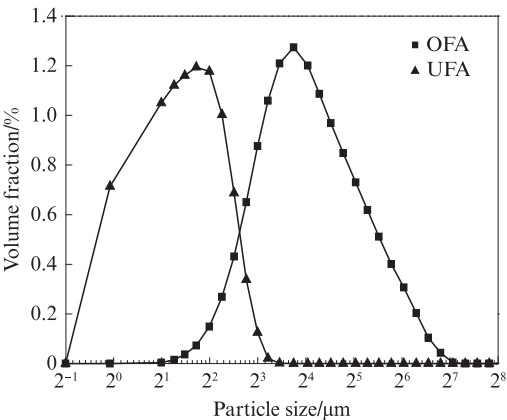
2 种粉煤灰的化学组成(质量分数,文中涉及的组成、水胶比等除特别注明外均为质量分数或质量比)见表 1.其 XRD 图谱、粒径分布和微观形貌如图 1、2 所示.由表 1 和图 1、2 可见:OFA 和 UFA 的化学组成相近;UFA 中莫来石和石英等晶体相的衍射峰强度明显低于 OFA,表明 UFA 中玻璃相含量较高;OFA 和 UFA 的中值粒径(D_{50})分别为 15.93 、 $2.26 \mu\text{m}$;超细粉磨工艺打破了 OFA 的球形结构,UFA 以碎片状颗粒为主.

表 1 2 种粉煤灰的化学组成
Table 1 Chemical compositions of two kinds of fly ashes

Type	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	IL
OFA	47.06	33.10	4.18	3.86	1.93	0.88	1.06	0.78	0.58	1.38
UFA	46.41	33.62	3.12	9.58	1.19	2.60	0.90	0.71	0.69	1.18



(a) XRD pattern



(b) Particle size distribution

图 1 2 种粉煤灰的 XRD 图谱和粒径分布

Fig. 1 XRD patterns and particle size distributions of two kinds of fly ashes

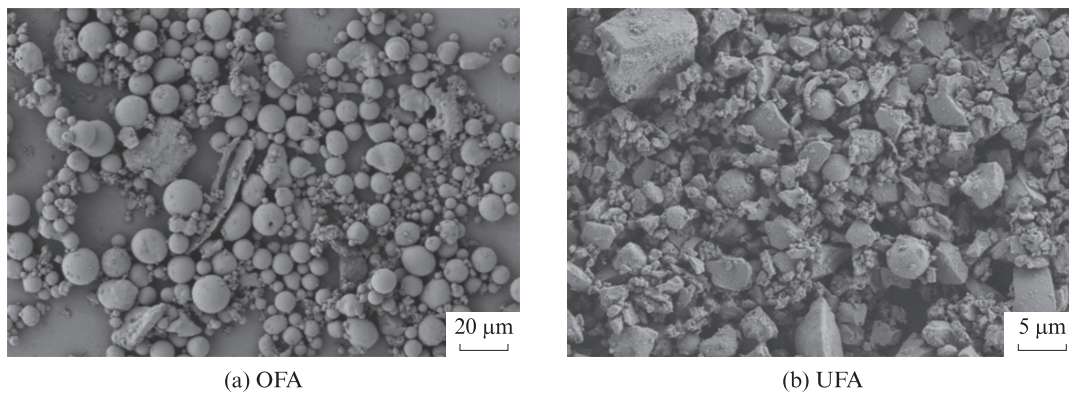


图2 2种粉煤灰的微观形貌

Fig. 2 Micro morphologies of two kinds of fly ashes

1.2 试验配合比

试验用水胶比(m_w/m_b)为0.35、0.50、0.55和0.60.将15%(以粉煤灰质量计)NaOH溶于自来水中制备碱激发溶液,以UFA等质量取代0%、30%、50%和70% OFA,参照GB/T 1346—2011《水泥标准稠度、凝结时间、安定性检验方法》制备AAFA浆体.

1.3 试验方法

(1)凝结时间测试 用维卡仪测定AAFA浆体的凝结时间.其中初凝时间判定为初凝针沉入净浆样品距玻璃板底部3~5 mm处的时间;终凝时间为终凝针沉入样品表面深度小于0.5 mm处的时间.

(2)抗压强度测试 将AAFA浆体注入尺寸为20 mm×20 mm×20 mm试模中,在20℃、相对湿度95%的条件下养护3 d后脱模,并继续养护至7、28 d进行抗压强度测试.

(3)流动度测试 参考GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》,采用上口径36 mm、下口径60 mm、高60 mm的锥形流动度试模测定AAFA浆体的流动度.

(4)黏度测试 参照GB/T 16783.1—2014《石油天然气工业 钻井液现场测试 第1部分:水基钻井液》中表征浆体黏度的方法^[12],采用下口径为10 mm的不锈钢Marsh筒(图3)进行AAFA浆体黏度测试^[13].待AAFA浆体搅拌完成至5、60 min时,将其完全灌满Marsh筒,测试200 mL AAFA浆体自Marsh筒底部流出所需的时间,该时间称为Marsh时间.

(5)场发射扫描电镜(ESEM)分析 采用美国-FEI-Quanta FEG 250型ESEM,对养护3、7、28 d的AAFA浆体进行微观形貌分析.

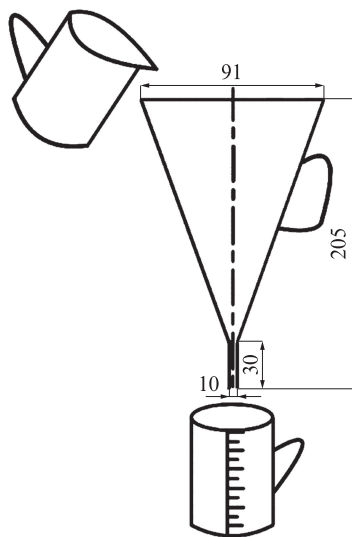


图3 Marsh时间测试示意图

Fig. 3 Schematic diagram of Marsh time test(size:mm)

2 结果与讨论

2.1 仅掺加UFA的AAFA浆体

2.1.1 凝结时间

UFA掺量对AAFA浆体($m_w/m_b=0.35$)凝结时间的影响如图4所示.由图4可见:以OFA制备的基准AAFA浆体初凝时间和终凝时间分别为4 117、4 235 min;以30%UFA替代OFA制备的AAFA浆体初凝时间缩短至72 min;当UFA掺量分别为50%和70%时,AAFA浆体的初凝时间进一步缩至42、22 min.相比OFA,UFA在水泥基材料中的反应活性优势已得到较多学者的研究证实.具体表现为:UFA颗粒比表面积增大、表面自由能提高,增大了其与碱激发溶液之间的固-液反应界面;UFA颗粒化学键断裂,表面缺陷和活性点位增加;UFA颗粒内部的原生晶格发生畸变和缺陷,呈现一定程度的解聚和无定形化^[14-15].本试验证实UFA在AAFA体系中亦表现出强烈的反应活性优势,掺加UFA可显著加速AAFA浆体的凝结.

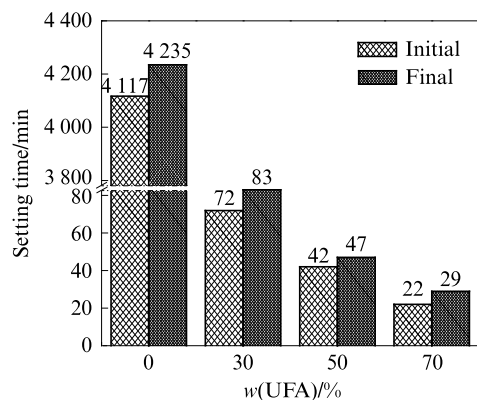


图4 UFA掺量对AAFA浆体凝结时间的影响

Fig. 4 Influence of UFA content on setting time of AAFA pastes ($m_w/m_b=0.35$)

2.1.2 抗压强度

UFA掺量对AAFA试件($m_w/m_b=0.35$)抗压强度的影响如图5所示.由图5可见:基准AAFA试件常温养护至7d时仍无法获得抗压强度值;掺加30%UFA的AAFA试件3d抗压强度为6.34 MPa;当UFA掺量增为50%和70%时,AAFA试件的3d抗压强度增至12.78、18.89 MPa.由此说明,UFA能够大幅提高AAFA试件常温养护下的早期抗压强度.由图5还可见:当UFA掺量由0%增为70%时,AAFA试件28d抗压强度由2.98 MPa增至41.00 MPa. UFA对AAFA试件抗压强度的显著增强作用亦可归因于其颗粒表面溶蚀点位的大幅增加^[16-17],强化了其与碱溶液之间的传质,进而促进粉煤灰中硅铝四面体的解构及后续“重构-凝聚-结晶”的聚合反应阶段,加速了反应产物的生成.

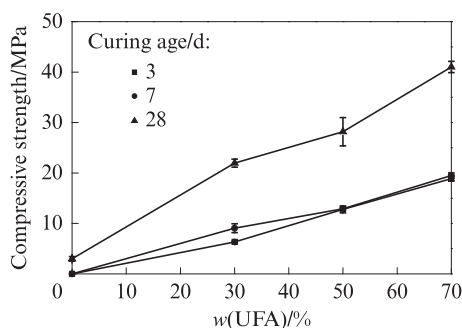


图5 UFA掺量对AAFA试件抗压强度的影响

Fig. 5 Influence of UFA content on compressive strength of AAFA specimens ($m_w/m_b=0.35$)

2.1.3 流动度

本试验进行流动度测试时发现:以水胶比0.35制备的基准AAFA浆体的初始流动度为163 mm,该浆体的凝结速度非常缓慢(图4),加水拌和60 min后其流动度仍维持在160 mm左右;然而,添加UFA后,以水胶比0.35制备的AAFA浆体由于黏度太大

而无法测出流动度值,表明UFA显著降低了AAFA浆体的流动性.原因是:一方面UFA以多棱状颗粒为主,使得能够有效发挥润滑作用的球形颗粒数量明显少于OFA;另一方面,UFA的比表面积($624 \text{ m}^2/\text{kg}$)远大于OFA($196 \text{ m}^2/\text{kg}$),致使粉煤灰颗粒表面吸附水增加,减少了体系中的自由水含量.本文参照GB/T 1596—2017《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》进行需水量比试验,发现OFA和UFA的需水量比分别为96%和103%,亦表明UFA对AAFA浆体的流动度具有不利影响.

为获取采用UFA制备的AAFA浆体的流动度值,本试验将水胶比提升至0.50、0.55和0.60,并对比了UFA掺量为50%的AAFA浆体与基准AAFA浆体的流动度,结果如图6所示.其中AAO-0.50、AAO-0.55和AAO-0.60分别表示以OFA且水胶比为0.50、0.55、0.60制备的基准AAFA浆体;AAOU-0.50、AAOU-0.55、AAOU-0.60分别表示以UFA且水胶比为0.50、0.55、0.60制备的AAFA浆体.由图6可见:(1)当水胶比为0.50、0.55和0.60时,AAO浆体的初始流动度分别为194、203、214 mm,并且在拌和60 min内基本保持不变;AAOU浆体的初始流动度分别为116、138、154 mm,均明显低于同水胶比的AAO浆体,分别降低约40.21%、32.02%和28.04%.(2)AAOU浆体的流动度随着拌和时间的延长而急剧下降,分别在22、36、42 min时失去流动度.以上表明,利用UFA部分取代OFA可以制备在常温下快速凝结且具有较高强度的AAFA浆体,且UFA掺量越大,AAFA浆体的凝结时间越短,抗压强度越高;但是,AAFA浆体的流动度随时间延长而急剧下降.

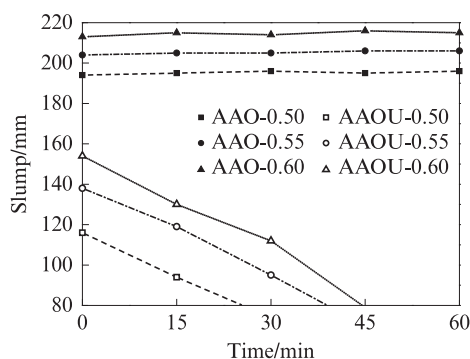


图6 UFA及水胶比对AAFA浆体流动度的影响

Fig. 6 Influence of UFA and water-binder ratio on fluidity of AAFA pastes

2.1.4 微观形貌

基准AAFA浆体及UFA掺量为50%的AAFA浆体养护3、7、28 d时的微观形貌如图7所示.其中

AAO-3 d、AAO-7 d、AAO-28 d分别为以OFA制备且养护3、7、28 d的AAFA浆体,AAOU-3 d、AAOU-7 d、AAOU-28 d分别为以UFA制备且养护3、7、28 d的AAFA浆体.由图7可见:(1)AAO浆体养护3 d时,粉煤灰颗粒表面仅观察到少量聚合反应产物,其表面大部分仍呈光滑状态(图7(a)方框内),且该现象在整个AAO体系中普遍存在;AAO浆体养护至7、28 d时,粉煤灰颗粒表面反应产物量逐渐增多,但形貌比较单一且生成的反应产物量不足以形成紧密连接,致使体系中的大部分粉煤灰颗粒仍

保持圆形(图7(f)标引线所指);AAO中还有很多空隙(图7(e)、(f)).(2)AAOU浆体养护3 d时,粉煤灰颗粒表面包裹着较多的反应产物硅铝酸钠(N-A-S-H)凝胶,几乎观察不到光滑、未反应的粉煤灰颗粒;由于碎片状UFA颗粒(图8(g)方框内)的掺入及其大比表面积产生的高反应活性,使得浆体中粉煤灰颗粒与反应产物之间的联结非常紧密;养护至7 d时几乎观察不到空隙(图8(k));养护至28 d时,AAOU浆体中反应产物的形貌呈现多样化特征(图8(i)标引线所指),整体结构非常密实.

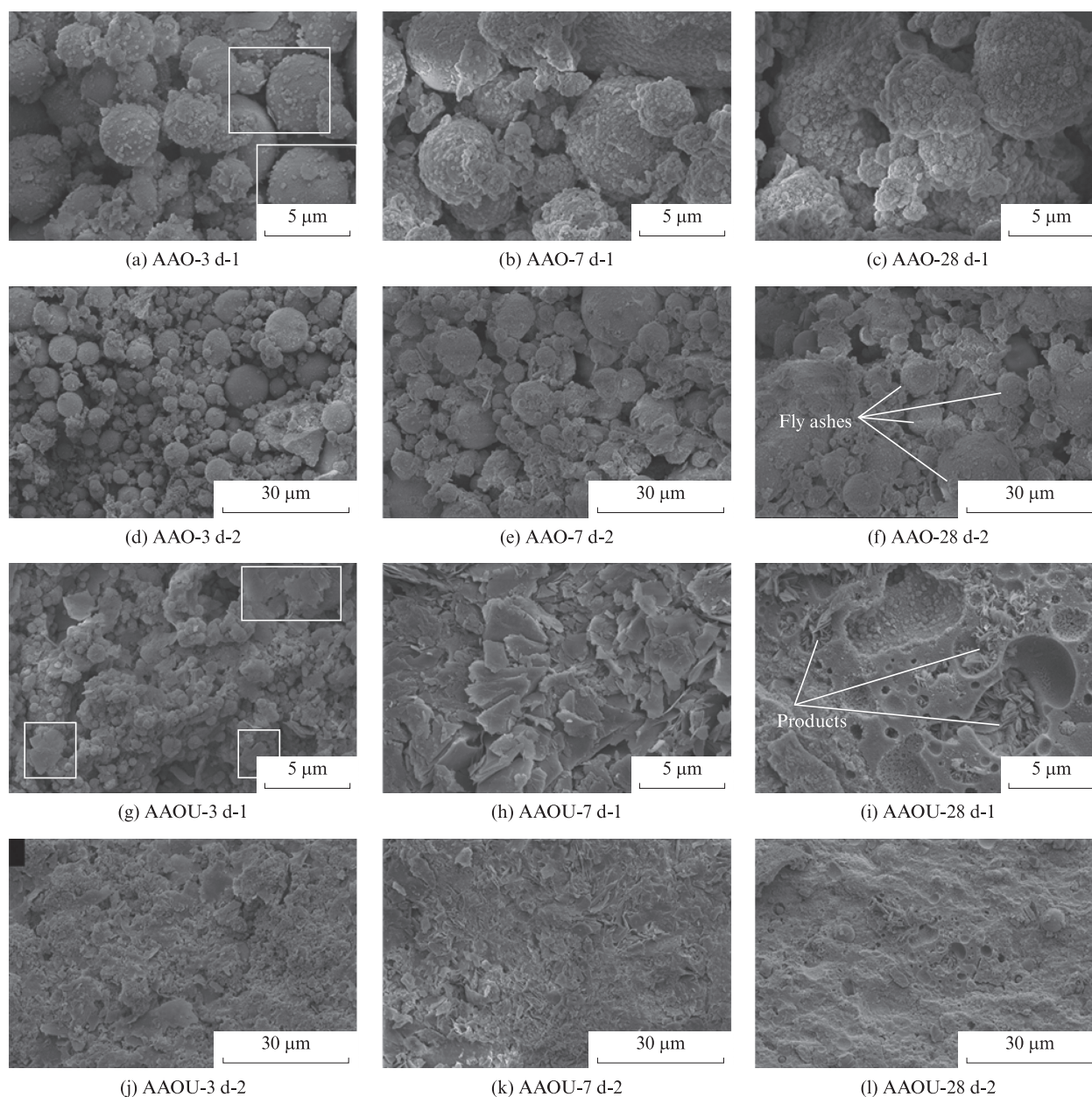


图7 基准AAFA浆体及UFA掺量为50%的AAFA浆体养护3、7、28 d时的微观形貌

Fig. 7 Micro morphology of reference AAFA paste and AAFA paste with 50% UFA curing for 3, 7, 28 d

2.2 同时掺加UFA和减水剂的AAFA浆体

为研究减水剂对AAFA浆体流动性能的影响,

本文将UFA掺量为50%的AAFA浆体作为空白试样(B),基于文献[18],分别选取1.0%萘系减水剂

(N)和0.5%萘系减水剂+0.5%三聚氰胺减水剂组成的复合减水剂(MN)对AAFA浆体流动度进行提升,并探讨减水剂对AAFA流动度、凝结时间和抗压强度等常温性能的影响。

2.2.1 流动度

不同水胶比条件下减水剂对AAFA浆体流动度的影响如图8所示。由图8可见:(1)2种减水剂均可显著提高AAFA浆体的初始流动度,其中萘系减水剂(N)作用更显著,例如水胶比为0.60时,萘系减水剂(N)和复合减水剂(MN)可使浆体的初始流动度由

154 mm分别提高至200、190 mm;添加复合减水剂(MN)的AAFA浆体拌和17 min后即失去流动度,损失较快,而萘系减水剂(N)能够延缓AAFA浆体的流动度损失速率,浆体拌和58 min后才失去流动度。以上表明,萘系减水剂(N)和复合减水剂(MN)均可显著影响AAOU浆体的流动度,其中萘系减水剂(N)可大幅提高AAFA浆体的初始流动度及其短时间内的保持度,而复合减水剂(MN)对AAFA浆体的初始流动度有提升效果,但会加快其流动度损失。

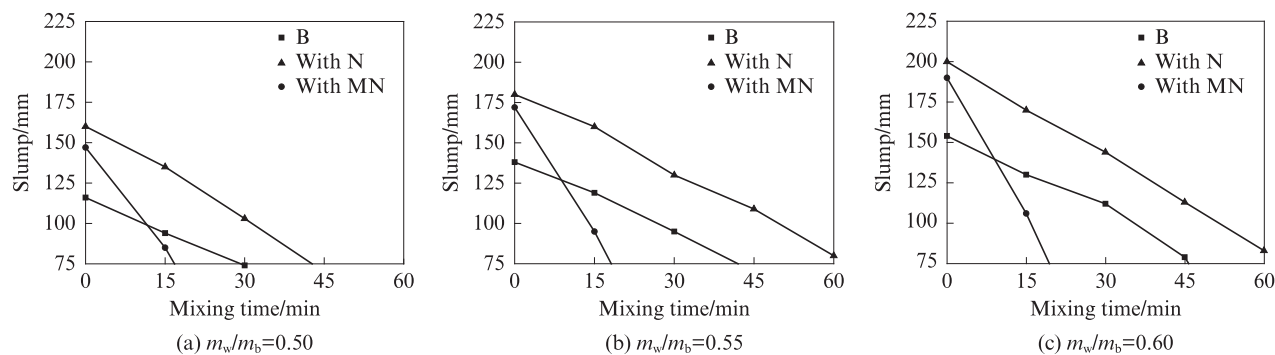


图8 减水剂对AAFA浆体流动度的影响

Fig. 8 Effect of superplasticizer on fluidity of AAFA pastes

2.2.2 凝结时间

减水剂对AAFA浆体凝结时间的影响如图9所示。由图9可见:随着水胶比的增大,AAFA浆体的凝结时间略有增加,如水胶比由0.50增为0.60时,空白浆体(B)的初凝时间和终凝时间分别由69、83 min延长为83、92 min;同水胶比下,2种减水剂均延长了AAFA浆体的凝结时间,其中水胶比为0.50时2种减水剂对AAFA浆体的影响最为显著,萘系减水剂(N)和复合减水剂(MN)分别使空白浆体(B)的初凝时间由69 min延长至109、88 min,增幅分别为58%和28%。这表明2种减水剂均能够延缓AAFA浆体的凝结时间,且萘系减水剂(N)的延缓作用更加显著。

2.2.3 抗压强度

减水剂对AAFA浆体抗压强度的影响如图10所示。由图10可见:随着水胶比的增大,3组AAFA浆体的抗压强度均逐渐减小,与水胶比对水泥基材料的影响规律一致;萘系减水剂(N)对较低水胶比(0.50)AAFA浆体早期抗压强度的影响较为显著,分别使其3、7 d抗压强度由6.19、6.60 MPa降至5.04、5.13 MPa;该不利影响随着水胶比的增大逐渐减弱,但水胶比为0.60时掺加萘系减水剂(N)的AAFA浆体28 d抗压强度(5.41 MPa)仍明显低于空白浆体(B)(6.29 MPa);复合减水剂(MN)对AAFA浆体抗

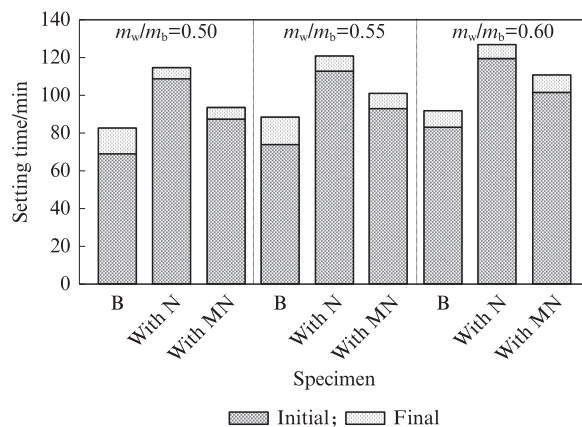


图9 减水剂对AAFA浆体凝结时间的影响

Fig. 9 Effect of superplasticizer on setting time of AAFA pastes

压强度具有提高作用,且提高效果随着浆体水胶比的增大愈发显著,可使水胶比为0.60的AAFA浆体3、7、28 d抗压强度分别由1.68、4.16、6.29 MPa增至2.09、4.90、7.05 MPa。以上表明,萘系减水剂(N)不利于AAFA浆体前7 d抗压强度的发展,而复合减水剂(MN)可提高AAFA浆体3、7、28 d的抗压强度。

2.2.4 表观黏度

参照殷素红等^[13]、张佳阳等^[19]和吴笑梅等^[20]的试验方法,本文分别以AAFA浆体加水拌和5、60 min时的Marsh时间,来定量评价其初始表观黏度及表观

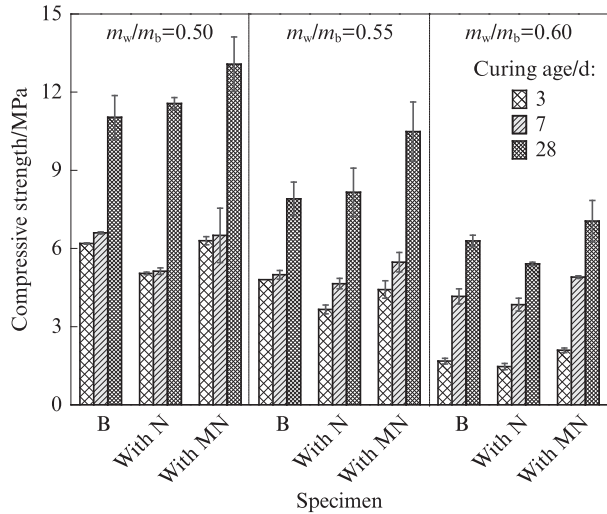


图10 减水剂对AAFA浆体抗压强度的影响
Fig. 10 Effect of superplasticizer on compressive strength of AAFA pastes

黏度变化率. AAFA浆体5 min时的Marsh时间越长,代表其表观黏度越大,流动性能越差;5 min与60 min时的Marsh时间差值越小,代表其表观黏度损失越小,流动度保持性越好. Agullo等^[21]提出Marsh时间还可表示浆体与外加剂的相容性,若浆体5 min的Marsh时间短且与60 min的Marsh时间的差值越小,则浆体与外加剂的相容性越好.

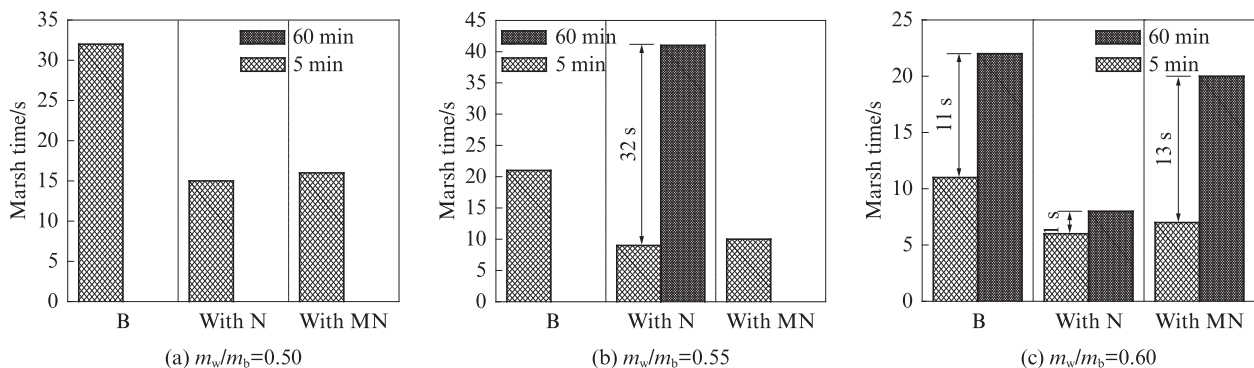


图11 减水剂对AAFA浆体表观黏度的影响
Fig. 11 Effect of superplasticizer on apparent viscosity of AAFA pastes

2.2.5 ESEM分析

采用ESEM观察减水剂对AAFA浆体加水拌和30、60 min时微观形貌的影响,结果如图12所示.其中B-30 min、with N-30 min和with MN-30 min分别表示空白样品(B)、掺萘系减水剂(N)的AAFA浆体和掺复合减水剂(MN)的AAFA浆体加水拌和30 min;B-60 min、with N-60 min和with MN-60 min分别表示空白样品、掺萘系减水剂(N)的AAFA浆体和掺复合减水剂(MN)的AAFA浆体加水拌和60 min.

减水剂对AAFA浆体表观黏度的影响如图11所示.由图11可见:当水胶比为0.50时,3组AAFA浆体均只测出了5 min时的Marsh时间,萘系减水剂(N)和复合减水剂(MN)均可显著降低AAFA浆体的初始表观黏度;当水胶比为0.55时,掺加萘系减水剂(N)的AAFA浆体在60 min内保持较低的表观黏度;当水胶比为0.60时,萘系减水剂(N)除了明显缩短AAFA浆体5 min时的Marsh时间外,还使浆体60 min时的Marsh时间由22 s大幅缩短至8 s.由于流动性差,浆体拌和60 min后无法采用常规测试方法确定其准确流动度,因此无法评价浆体的流动度差别(图9).然而,Marsh时间结果表明,萘系减水剂(N)可使AAFA浆体60 min时的表观黏度明显降低,进而提升其流动度.复合减水剂(MN)也可明显缩短AAFA浆体5 min时的Marsh时间,提高浆体此阶段的流动度;但随时间延长,掺复合减水剂(MN)的浆体60 min时的Marsh时间接近空白试样(B),表明其表观黏度快速增大、流动度迅速损失,这与流动度测试结果一致.此外,萘系减水剂(N)还可显著减小AAFA浆体5 min与60 min时的Marsh时间差值,使之由空白试样(B)的11 s缩短为1 s,说明萘系减水剂(N)与AAFA浆体具有很好的相容性.

由图12(a)~(c)可见:相比于空白样品(B),掺萘系减水剂(N)的AAFA浆体中粉煤灰颗粒分散性显著提高,可能是由于萘系减水剂(N)水解后的 SO_3^{2-} 基团吸附于粉煤灰颗粒表面,产生了静电斥力和空间位阻斥力^[22-23],该浆体中粉煤灰颗粒的高分散性与其拌和30 min后仍具有150 mm的流动度相对应;掺复合减水剂(MN)的AAFA浆体中粉煤灰颗粒粘结紧密,呈现出比空白样品(B)更加密实的微观结构,与图8所示的该浆体流动度经时损失迅速结果相一致.产生该现象的主要原因是三聚氰胺结构中的

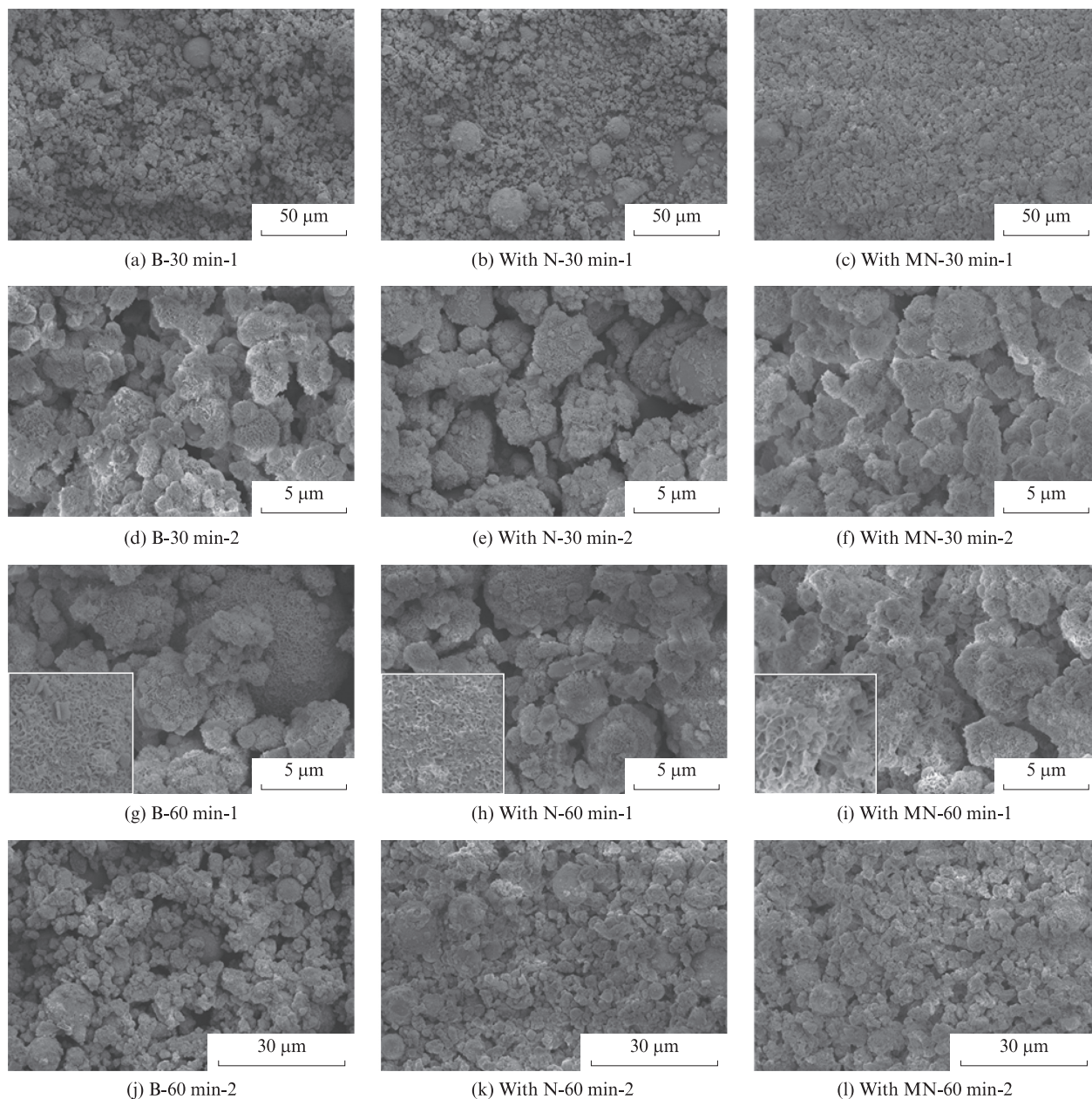


图12 AAFA浆体加水拌和30、60 min时的ESEM照片

Fig. 12 ESEM images of AAFA pastes mixed with water for 30, 60 min

三嗪环在高碱性环境下能够快速分解为氨和二氧化碳^[18],致使其失去减水功能。

分别对比图12(d)与图12(g)、图12(f)与图12(i)、图12(e)与图12(h))可以发现:由于AAFA聚合反应生成的水化硅铝酸钠(N-A-S-H)凝胶的沉淀与包裹,空白样品(B)和掺复合减水剂(MN)的AAFA浆体中粉煤灰颗粒尺寸明显增加;而掺萘系减水剂(N)的AAFA浆体中粉煤灰颗粒尺寸在此时间段内变化不大,表明其聚合反应进展较慢,这与萘系减水剂能够显著延长AAFA浆体凝结时间的结论一致。

由图12(g)~(i)可见,3种AAFA浆体中的粉煤灰颗粒表面均被堆积交错的粒状N-A-S-H凝胶覆

盖。对N-A-S-H凝胶区域进行40 000倍率的观察(图中方框处),经对比发现,掺复合减水剂(MN)的浆体中N-A-S-H凝胶立体感最强、尺寸最大,表明生长速度最快,这可能是由于三聚氰胺减水剂(M)在强碱溶液中分解产生的硫酸盐和碳酸盐起到辅助激发粉煤灰的作用^[17],另外空白样品(B),掺萘系减水剂(N)的AAFA浆体表面N-A-S-H凝胶尺寸最小,尚不能覆盖整个粉煤灰颗粒表面。

由图12(j)~(l)可见:由于N-A-S-H凝胶快速生成并包裹粉煤灰颗粒,掺复合减水剂(MN)的AAFA浆体中几乎观察不到规则球形的粉煤灰颗粒,且N-A-S-H凝胶的紧密结合使浆体呈现较致密的微观

结构;而掺萘系减水剂(N)的AAFA浆体中还存在大量未充分反应且仍具有规则球形特征的粉煤灰颗粒;空白样品(B)中粉煤灰颗粒形态介于两者之间,其表面虽覆盖着较多的N-A-S-H凝胶,但其整体致密性较掺复合减水剂(MN)的浆体稍差.以上表明,加水拌和60 min内,复合减水剂(MN)促进了AAFA浆体的聚合反应,而萘系减水剂(N)延缓了该聚合反应.AAFA浆体流动度和凝结时间测试过程中也发现了类似现象:掺复合减水剂(MN)的浆体自加水拌和后流动度迅速损失,凝结时间测试过程中初凝针在开始几十min内的沉入深度快速减小,此时空白样品(B)仍具有较大的流动度和沉入深度;然而,拌和1 h后,掺复合减水剂(MN)的浆体凝结速度变慢,空白样品(B)迅速凝结,致使初凝针沉入AAFA样品距玻璃板底部3~5 mm处的时间(即初凝时间)短于掺复合减水剂(MN)的AAFA浆体.

3 结论

(1)利用超细粉煤灰部分取代Ⅰ级粉煤灰可制备常温条件下快凝早强的AAFA胶凝材料.超细粉煤灰掺量为50%、水胶比为0.35的AAFA浆体的初凝时间为42 min,3 d抗压强度为12.78 MPa,但其表观黏度太大以至常规试验无法测出流动度值;当水胶比提升至0.50时,AAFA浆体的初始流动度为116 mm,仍远低于Ⅰ级粉煤灰制备浆体的初始流动度(194 mm).

(2)萘系减水剂增加了AAFA浆体中粉煤灰颗粒的分散性并降低了浆体的表观黏度,可显著提高其初始流动度及60 min内的流动度保持率,但由于萘系减水剂包裹住粉煤灰颗粒,弱化了凝胶产物间的连接,延长了浆体的凝结时间,导致对其早龄期的抗压强度产生不利影响.

(3)萘系-三聚氰胺复合减水剂仅对AAFA浆体的初始流动度有提升效果.由于其对AAFA浆体聚合反应进程的影响,使得浆体的表观黏度在拌和60 min内大幅增加,流动度损失加快,但对AAFA浆体抗压强度发展具有一定的促进作用.

参考文献:

- [1] 林伟青,周方圆,罗文君,等.养护温度对白云岩碱激发净浆断裂性能的影响[J].建筑材料学报,2022,25(7):672-676.
LIN Weiqing, ZHOU Fangyuan, LUO Wenjun, et al. Effect of curing temperature on the fracture properties of dolomite-based alkali-activated paste[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(7):672-676. (in Chinese)
- [2] MONTICELLI C, NATALI M E, BALBO A, et al. Corrosion behavior of steel in alkali-activated fly ash mortars in the light of their microstructural, mechanical and chemical characterization[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 80:60-68.
- [3] PATHER B, EKOLU S O, QUAINOO H. Effects of aggregate types on acid corrosion attack upon fly-ash geopolymer and Portland cement concretes-Comparative study[J]. Construction and Building Materials, 2021, 313(27):125468.
- [4] HAGER I, SITARZ M, MRÓZ K. Fly-ash based geopolymer mortar for high-temperature application-Effect of slag addition[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 316:128168.
- [5] SAMANTASINGHAR S, SINGH S. Effects of curing environment on strength and microstructure of alkali-activated fly ash-slag binder[J]. Construction and Building Materials, 2020, 235:117481.
- [6] 朱绘美,张煜雯,迁晨,等.微波养护不同阶段碱激发粉煤灰胶凝材料的力学性能[J].建筑材料学报,2022,25(6):558-564.
ZHU Huimei, ZHANG Yuwen, YU Chen, et al. Development of mechanical properties of alkali activated fly ash cementitious materials (AAFA) under different microwave curing stages[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(6):558-564. (in Chinese)
- [7] 高丽敏.碱激发粉煤灰胶凝材料性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007.
GAO Limin. Properties of alkali activated fly ash cementitious materials[D]. Harbin: Harbin University of Technology, 2007. (in Chinese)
- [8] 王爱国,郑毅,张祖华,等.地聚物胶凝材料改性提高混凝土耐久性的研究进展[J].材料导报,2019,33(15):2552-2560.
WANG Aiguo, ZHENG Yi, ZHANG Zuhua, et al. Research progress on improving durability of concrete by modification of geopolymer cementitious materials[J]. Materials Review, 2019, 33(15):2552-2560. (in Chinese)
- [9] 杨烨霖,廖洪强,段思宇,等.粉磨方式对粉煤灰理化特性的影响[J].中国粉体技术,2022,28(1):52-61.
YANG Yelin, LIAO Hongqiang, DUAN Siyu, et al. Effect of grinding method on physicochemical properties of fly ash[J]. China Powder Science and Technology, 2022, 28(1):52-61. (in Chinese)
- [10] 曹敏丽.不同粉磨工艺对粉煤灰性能的影响[D].西安:西安建筑科技大学,2014.
CAO Minli. Effects of different grinding processes on properties of fly ash[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014. (in Chinese)
- [11] 韩笑,冯竟竟,孙传珍,等.50℃养护下超细粉煤灰-水泥复合胶凝材料的性能研究[J].建筑材料学报,2021,24(3):473-482.
HAN Xiao, FENG Jingjing, SUN Chuazhen, et al. Study on the performance of ultra-fine fly ash-cement composite cementitious material cured at 50℃[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(3):473-482. (in Chinese)
- [12] 王小萍,吴清仁,殷素红,等.碱激发碳酸盐矿-矿渣复合灌浆材料模拟灌浆试验研究[J].新型建筑材料,2006(10):55-58.
WANG Xiaoping, WU Qingren, YIN Suhong, et al. Experimental study on simulated grouting of alkali-activated

- carbonate ore-slag composite grouting material[J]. Journal of New Building Materials, 2006(10):55-58. (in Chinese)
- [13] 殷素红, 管海宇, 胡捷, 等. 碱激发粉煤灰-矿渣灌浆材料的流变性与流动性[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2019, 47(8):120-128, 135.
- YIN Suhong, GUAN Haiyu, HU Jie, et al. Rheology and fluidity of alkali-activated fly ash-slag grouting material[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science), 2019, 47(8):120-128, 135. (in Chinese)
- [14] SANJAY K, RAKESH K. Mechanical activation of fly ash; Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer[J]. Ceramics International, 2011, 37(2):533-541.
- [15] 何小兵, 肖翔天, 周超, 等. 原状超细粉煤灰形态及其水泥浆体的流变性能[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2018, 46(10):34-39.
- HE Xiaobing, XIAO Xiangtian, ZHOU Chao, et al. Morphology of original superfine fly ash and rheological properties of cement paste [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science), 2018, 46(10):34-39. (in Chinese)
- [16] 沈旦申, 冒镇恶. 粉煤灰优质混凝土[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1992:25-32.
- SHEN Danshen, MAO Zhenwu. High-quality fly ash concrete [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1992:25-32. (in Chinese)
- [17] 刘宝举, 谢友均, 李建. 粉煤灰-矿渣复合超细粉蒸养混凝土力学性能[J]. 建筑材料学报, 2002, 5(4):311-315.
- LIU Baoju, XIE Youjun, LI Jian. Experimental study on mechanical properties of steam curing concrete with ultrafine fly ash-slag composite[J]. Journal of Building Materials, 2002, 5(4):311-315. (in Chinese)
- [18] LI H, WANG Z H, ZANG Y W, et al. Composite application of naphthalene and melamine-based superplasticizers in alkali activated fly ash (AAFA) [J]. Construction and Building Materials, 2021, 297:123651.
- [19] 张佳阳, 申向东. 粉煤灰、石灰石粉复掺对水泥净浆工作性能的影响[J]. 材料导报, 2014, 28(4):140-144.
- ZHANG Jiayang, SHEN Xiangdong. Effect of fly ash and limestone powder on performance of cement paste [J]. Materials Review, 2014, 28(4):140-144. (in Chinese)
- [20] 吴笑梅, 樊粤明, 简运康. 用 Marsh 筒法研究水泥与减水剂的适应性问题[J]. 水泥, 2002(12):12-14.
- WU Xiaomei, FAN Yueming, JIAN Yunkang. Study on the adaptability of cement and water reducing agent by marsh cone method [J]. Cement, 2002(12):12-14. (in Chinese)
- [21] AGULLO L, TORALLES-CARBONARI B, GETTU R, et al. Fluidity of cement pastes with mineral admixtures and superplasticizer-A study based on the Marsh cone test [J]. Materials and Structures, 1999, 32(7):479-485.
- [22] WEI L L, WANG K, ZHAO Q L, et al. Kinetics and equilibrium of adsorption of dissolved organic matter fractions from secondary effluent by fly ash [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(7):1057-1065.
- [23] 瞿金东, 彭家惠, 陈明凤, 等. 减水剂在水泥颗粒表面的吸附特性研究进展[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(4):410-416.
- QU Jindong, PENG Jiahui, CHEN Mingfeng, et al. Review on adsorption characteristics of superplasticizers on the surface of cement particles [J]. Journal of Building Materials, 2005, 8(4):410-416. (in Chinese)

(上接第 396 页)

- [14] CAI L X, DING L Y, LUO H B, et al. Preparation of autoclave concrete from basaltic lunar regolith simulant: Effect of mixture and manufacture process [J]. Construction and Building Materials, 2019, 207:373-386.
- [15] AMIN M S, HASHEM F S. Hydration characteristics of hydrothermal treated cement kiln dust-sludge-silica fume pastes [J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(4):1870-1876.
- [16] WANG S P, PENG X Q, TANG L P, et al. Influence of inorganic admixtures on the 11-tobermorite formation prepared from steel slags: XRD and FTIR analysis [J]. Construction and Building Materials, 2014, 60:42-47.
- [17] HAN M, YI S T, YOON W. Effect of WRP and FGD gypsum on engineering properties and microstructures of HVBSM [J]. Green Materials, 2019, 7(2):97-108.
- [18] 徐方, 李恒, 孙涛, 等. 过硫磷石膏矿渣水泥路面基层材料微观结构及力学性能[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(3):228-234.
- XU Fang, LI Heng, SUN Tao, et al. Microstructure and mechanical properties of excess-sulfate phosphogypsum slag cementitious road base material [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(3):228-234. (in Chinese)
- [19] 赵德强, 张昺榴, 沈卫国, 等. 磷石膏对微膨胀水泥孔隙液及水化产物的影响[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(6):1273-1281.
- ZHAO Deqiang, ZHANG Bingliu, SHEN Weiguo, et al. Effect of phosphogypsum on pore solution and hydration products of slight expansive cement [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(6):1273-1281. (in Chinese)