

掺合料对大掺量粉煤灰强度的影响机理

刘扬¹, 阳杰^{1,2*}, 袁和平^{1,2}, 鲁乃唯¹, 罗冬^{1,2}

(1. 长沙理工大学 土木与环境工程学院, 湖南 长沙 410114;

2. 长沙理工大学 桥梁工程安全控制教育部重点实验室, 湖南 长沙 410114)

摘要: 该文研究了纳米二氧化硅(NS)、偏高岭土(MK)以及硅灰(SF)作为辅助胶凝材料对大掺量粉煤灰砂浆抗压强度的影响。通过横向对比得出了各种胶凝材料单掺和复掺对砂浆抗压强度的影响规律, 结合扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和热重分析(TG)等方法, 对试块的微观结构和反应机理进行了分析。结果表明: 单掺NS或MK时, 粉煤灰砂浆28 d抗压强度随掺量增加先增大后减小; 单掺SF时, 粉煤灰砂浆的抗压强度随SF掺量的增加而提高。当NS与MK或SF复掺时, 两者均表现出良好的协同作用, 各个配比的砂浆强度均较同龄期单掺组有一定的提高。无论是复掺还是单掺, NS、MK和SF对大掺量粉煤灰砂浆的抗压强度都有良好的提升作用。其中, NS掺量5%、SF掺量15%(N5S15)复掺组的抗压强度最高, 其在7 d、14 d、28 d时的抗压强度均超过了纯水泥砂浆组, 在28 d时最大强度达到了42.32 MPa。微观测试结果显示, 砂浆试件强度的提高与试件内部的水化产物密切相关, 强度越高的砂浆试件中有越丰富的水化硅酸钙与水化铝酸钙等水化产物。

关键词: 大掺量粉煤灰; 纳米二氧化硅; 偏高岭土; 硅灰; 抗压强度; 微观结构; 复掺

中图分类号: U414

文献标志码:

Influence Mechanism of Admixtures on Strength of High Volume Fly Ash

LIU Yang¹, YANG Jie^{1,2*}, YUAN Heping^{1,2}, LU Naiwei¹, LUO Dong^{1,2}

(1. School of Civil and Environmental Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha, Hunan 410114, China; 2. Key Laboratory of Bridge Engineering Safety Control of Changsha University of Science & Technology, Changsha, Hunan 410114, China)

Abstract: This paper investigated the effects of nano-silica (NS), metakaolin (MK), and silica fume (SF) as supplementary cementitious materials on the compressive strength of mortar with high volume fly ash. Through a comparative analysis, the study established the influence patterns of single and combined additions of various cementitious materials on the compressive strength of the mortar. The microstructure and reaction mechanisms of the specimens were analyzed using methods such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and thermogravimetric analysis (TG). The results indicate that when NS or MK is used alone, the compressive strength of fly ash mortar at 28 days increases and then decreases with the increasing dosage. In contrast, when SF is used alone, the compressive strength of the fly ash mortar increases with the increase in SF content. When NS is combined with MK or SF, both exhibit good synergistic effects, and the strength of mortar with various mix ratios shows a certain improvement compared to the single addition groups at the same curing age. Whether used in combination or alone, NS, MK, and SF all effectively enhance the compressive strength of mortars with high volume fly ash. Among them, the combination of 5% NS and 15% SF (N5S15) achieves the highest compressive strength, exceeding that of the pure cement mortar group at 7 days, 14 days, and 28 days, with a maximum strength of 42.32 MPa at 28 days. Microscopic test results indicate that the increase in strength of the mortar specimens is closely related to the hydration products within the specimens, with higher strength specimens containing a richer array of hydration products such as hydrated calcium silicate and hydrated calcium aluminate.

收稿日期: 2024-09-25 修回日期: 2025-10-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 52178207)

作者简介: 刘扬, 男, 博士, 教授. E-mail: liuyangbridge@163.com

*通信作者: 阳杰, 男, 硕士研究生. E-mail: 1054322834@qq.com

Keywords: high volume fly ash; nano-silica; metakaolin; silica fume; compressive strength; microstructure; combined addition

0 引言

粉煤灰(Fly ash, FA)作为主要固体废弃物之一,其长期堆积会对土地资源与水资源带来不利影响,如何合理二次利用这种工业产物成为当前急需解决的问题。中国也是建筑行业大国,水泥一直在建筑材料中占据不可替代的地位,然而,水泥生产过程中会释放大量二氧化碳,其排放总量占全球二氧化碳产生量的7%~9%^[1]。目前,仅水泥厂排放的二氧化碳就占全球二氧化碳排放总量的5%以上^[2],为了响应国家“碳达峰、碳中和”战略,并加大对工业废弃物的利用,许多学者开始关注绿色混凝土,大掺量粉煤灰混凝土的概念应运而生^[3]。这种混凝土旨在减少对水泥的依赖,实现环保生产。粉煤灰作为胶凝材料具有多重优势^[4],例如其较小的直径有助于填充孔隙,增加致密性;其火山灰效应有助于提高宏观性能;其球形结构能起到滚珠效应,提高混凝土的工作性能等。然而,粉煤灰也存在明显缺点,其分子在初始水化过程中保持非活性,导致早期水化反应程度较低,影响早期强度^[5-6]。通过添加掺合料来改善这一缺陷已被证明效果显著。在不改变粉煤灰含量和配比的情况下,直接添加掺合料可以增加其水化反应,从而提高粉煤灰混凝土的抗压强度和耐久性^[4-8]。

国内外已经开展了一些关于向大掺量粉煤灰中引入外掺物的研究。现有的研究表明,纳米二氧化硅(Nano-silica, NS)具有较高的比表面积,在增加大掺量粉煤灰强度方面表现出积极的潜力,但过量的NS可能对大掺量粉煤灰的强度发展产生负面影响^[9];硅灰(Silica fume, SF)颗粒同样具有较高的比表面积,可为大掺量粉煤灰的水化过程提供成核位点,从而提高抗压强度和耐磨性能^[10]。偏高岭土(Metakaolin, MK)的添加不仅能够积极提升抗压强度,还能显著改善孔结构特性^[11-12]。火山灰添加剂具有较高的火山灰活性,能够促进水泥水化,并生成额外的水化硅酸钙(C—S—H)凝胶,以增强大掺量粉煤灰的早期强度^[13],在以往文献所提及的外掺物中,这3种外掺物对大掺量粉煤灰力学性能的提升效果最为显著^[14],但以上研究都只分析了单一外掺物作用对大掺量粉煤灰性能的影响。目前国内对于大掺量粉煤灰的性能提升研究已经不仅

仅限于单一外掺物,更加注重研究多种外掺物之间的耦合作用。Roychand等^[15]研究了在大掺量粉煤灰中NS和SF分别与石灰水以及另一组促进剂的效果,但并未进行NS和SF的复掺研究;Gadag等^[16]在混凝土中复掺NS与MK的研究结果表明,复掺提高了高性能混凝土的强度;李云峰等^[17]进行了含偏高岭土掺合料的两元与三元混凝土强度对比试验,发现含偏高岭土的三元体系抗压强度相比于二元体系有显著的增强作用。由此看出,虽然在纯水泥中外掺物复掺的研究已有一定基础,但在大掺量粉煤灰中大部分学者仍然只限于对单一外掺物性能影响的研究,对复掺研究及各因素的耦合效应关注较少。虽有少数学者研究了复掺在大掺量粉煤灰混凝土中的应用,但主要偏重于研究宏观力学性能的变化规律,对于影响力学性能的微观机理揭示不够深入。

因此,本文以大掺量粉煤灰为载体,在砂浆中引入其他掺合料,包括纳米二氧化硅(NS)、偏高岭土(MK)以及硅灰(SF)。旨在研究不同掺合料对抗压强度的影响规律,完善大掺量粉煤灰中外部添加剂复合应用的研究。同时,结合扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和热重(TG)等微观分析手段,分析微观结构、表相和反应产物与宏观抗压强度之间的关联,从而判断出不同组别大掺量粉煤灰的反应程度,总结不同外掺物的反应机理,以合理提升大掺量粉煤灰的强度。

1 材料与试验

1.1 试验原材料

水泥(OPC)采用普通硅酸盐水泥(型号为P·O42.5);粉煤灰(FA)来自河南某电厂,为低钙粉煤灰,其中SiO₂的含量占粉煤灰总质量的50%以上;纳米二氧化硅(NS)来自山东济南某厂家,纯度达99%以上;偏高岭土(MK)为内蒙古某产地生产的高活性偏高岭土;硅灰(SF)来自河南郑州某化工厂;减水剂采用聚羧酸高效减水剂;砂子(S)采用中国ISO标准砂;水采用自来水。胶凝材料的化学组成见表1;水泥的物理性能见表2;图1为粉煤灰及主要掺合物的XRD谱。

表 1 水泥、粉煤灰及其他掺合物的主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of cement, fly ash, and other admixtures

胶凝材料	化学组成/%							
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	其他
OPC	21.6	61.7	4.6	3.9	3.1	2.9	0.9	1.3
FA	57.1	4.8	21.3	6.8	1.9	0.6	2.3	5.2
NS	99.8	—	—	—	—	—	—	0.2
MK	53.6	0.7	38.2	2.1	0.2	0.1	0.8	4.3
SF	89.6	—	—	0.9	—	—	1.6	7.9

表 2 P·O 42.5 水泥的物理性能

Table 2 Physical properties of P·O 42.5 cement

比表面积/ (m ² ·kg ⁻¹)	标准稠度 用水量/%	凝结时间/min		抗压强度/MPa	
		初凝	终凝	3 d	28 d
344	27.2	185	248	25.6	47.1

1.2 试验方案

试验设置的 17 组配比方案如表 3 所示,依据试验方案采用纳米二氧化硅(NS)、偏高岭土(MK)和硅灰(SF)进行单掺与复掺配比,其中 O 为纯水泥砂浆,F 为质量分数 70% 的粉煤灰砂浆。

根据试验方案,将预先配好的所有胶凝材料与砂子混合搅拌 1 min,随后加入 3/4 的水,搅拌 2 min。接着,加入含有高效减水剂的剩余水(在配合比设计中调整减水剂的掺量,使砂浆在模具中的自固结稠度近似相同),搅拌 3 min,直至混合物均匀,随后依据《建筑砂浆基本性能试验方法标准》(JCJ/T 70—2009)测量稠度,要求每组试件稠度为(70±10) mm。满足稠度要求后,将浆液倒入符合规范(ES:269-2/2003)要求的 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm 立方体试模中,低幅振动 1 min 以去除气泡。浇筑完成 24 h 后,试样脱模,在恒温恒湿养护箱内固化至试验龄期,测试抗压强度,并结合 28 d 样品的 SEM、XRD 及 TG 微观结构进行分析。SEM 测试采用日本电子分析型高真空扫描电子显微镜,型号为 JSM-IT500A; XRD 测试采用日本某公司射线衍射仪,TG 测试采用美国 TA TGA 550 型热重分析仪。

2 结果和讨论

2.1 纳米二氧化硅(NS)单掺对抗压强度的影响

图 2 展示了不同 NS 含量掺入大掺量粉煤灰砂浆后抗压强度变化趋势。

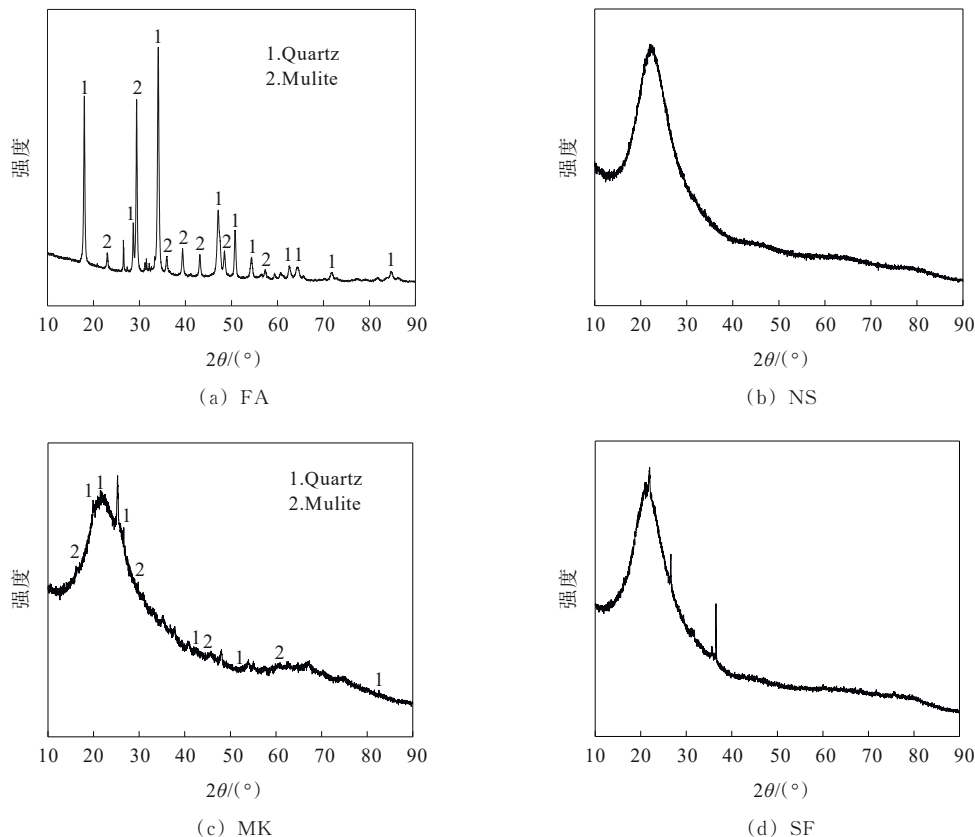


图 1 粉煤灰、纳米二氧化硅、偏高岭土、硅灰的 XRD 谱

Figure 1 XRD spectra of fly ash, nano-silica, metakaolin, and silica fume

表3 大掺量粉煤灰试验配比表

Table 3 Experimental mix proportions for high volume fly ash

样品 组别	各组分掺量/%							水灰 比	稠度/ mm
	OPC	FA	NS	MK	SF	砂	减水 剂		
O	100	0	0	0	0	220	0.10	0.35	70
F	30	70	0	0	0	220	0.10	0.35	69
N2.5	30	70	2.5	0	0	220	0.20	0.35	62
N5	30	70	5.0	0	0	220	0.70	0.35	78
N7.5	30	70	7.5	0	0	220	1.10	0.35	63
M5	30	70	0	5	0	220	0.15	0.35	75
M10	30	70	0	10	0	220	0.20	0.35	65
M15	30	70	0	15	0	220	0.25	0.35	66
S5	30	70	0	0	5	220	0.20	0.35	79
S10	30	70	0	0	10	220	0.25	0.35	67
S15	30	70	0	0	15	220	0.30	0.35	71
N5M5	30	70	5.0	5	0	220	0.75	0.35	70
N5M10	30	70	5.0	10	0	220	0.80	0.35	73
N5M15	30	70	5.0	15	0	220	0.85	0.35	68
N5S5	30	70	5.0	0	5	220	0.80	0.35	73
N5S10	30	70	5.0	0	10	220	0.85	0.35	80
N5S15	30	70	5.0	0	15	220	0.90	0.35	78

由图2可知:在0~7 d,纯水泥砂浆O组的抗压强度上升最为迅速,这一现象可归因于O组中水泥含量最高,水泥中的 Ca_3SiO_5 能直接发生反应,生成较多的胶凝物质^[18]。与此同时,粉煤灰F组的抗压强度低于其他各组,这是因为在F组中,粉煤灰取代了大量的水泥,而粉煤灰的水化活性远低于水泥,导致材料中提供强度的水化硅酸钙(C—S—H)胶凝分子减少。此外,粉煤灰的火山灰反应较为缓慢,无法通过短时间反应生成足够的胶凝材料来补充强度^[19]。观察N2.5~N7.5组的7 d抗压强度发现试块的强度随着NS掺量的增加而持续上升,并在NS掺量为7.5%达到最大值,与粉煤灰组(F组)强度相比,分别提高了48.7%、83.0%与123.6%。抗压强度的提升表明NS对大掺量粉煤灰的强度有着良好的效果,这可能是由于NS自身具有高火山灰活性和较大比表面积,在水化早期可以与氢氧化钙(CH)反应生成较多支撑强度的凝胶类物质;此外,未与CH发生反应的NS颗粒通过其微小的粒径分布在各组孔隙之间,起到填充效应,使试块内部更加密实,最终提高大掺量粉煤灰的抗压强度。当早期加入越多的NS时,其内部的

火山灰反应与填充效应就会越充分。然而,与7 d抗压强度规律不同的是,14 d与28 d的抗压强度值会随着NS含量的增加先增大后减小。在这两个龄期下,样品抗压强度均在NS掺量为5%时达到最大值,分别为21.4 MPa和27.1 MPa,比同龄期F组分别增加了84.5%和37.6%。

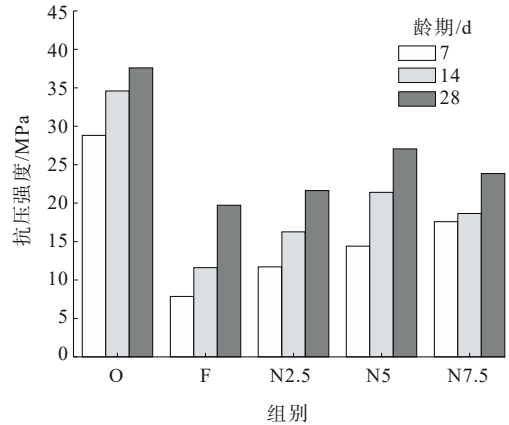


图2 水泥组、粉煤灰组及单掺NS组的抗压强度图

Figure 2 Compressive strength comparison of cement group, fly ash group, and single-NS group

图3、4为O、F及N5组的28 d XRD谱与28 d SEM图。

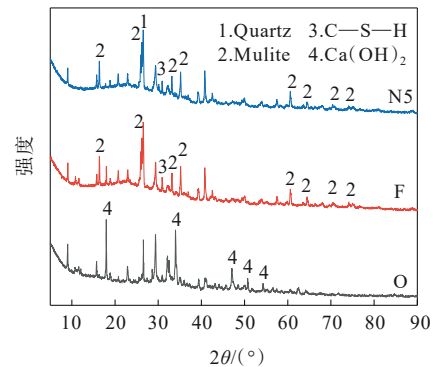


图3 O、F、N5组XRD谱

Figure 3 XRD spectra of O, F, and N5 groups

由图3可知:在 2θ 为 17° 处,O组的CH特征峰明显,这是因为O组中的水泥发生水化反应,生成大量的 OH^- ,并与游离的 Ca^{2+} 结合生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$;F组的CH特征峰有所减弱,原因是大部分水泥被粉煤灰所代替,水化反应程度不如纯水泥组高,生成的CH大大减少;同时可以看出N5组在 2θ 为 17° 处的CH特征峰十分不明显,这是因为NS具有高火山灰反应活性和较大比表面积,与水泥水化生成的CH反应形成了硅酸盐凝胶,这可以从N5组在衍射角 2θ 为 30.5° 处

的C—S—H特征峰得到印证,其C—S—H凝胶量明显高于F组,正是C—S—H含量的增加,使粉煤灰的强度得以提高。

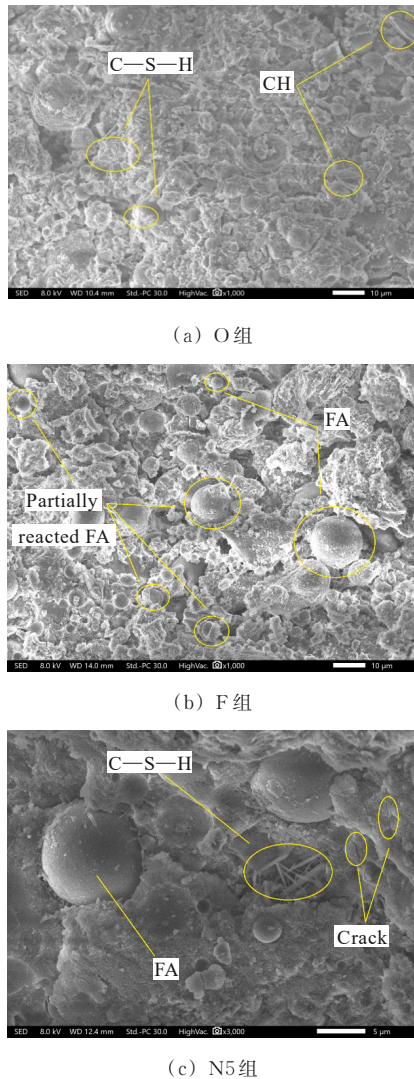


图4 O、F、N5组的SEM图

Figure 4 SEM images of O, F, and N5 groups

由图4可知:O组试块内分布着大量的胶凝物质,表明O组中水泥颗粒水化反应较为完全。丰富的胶凝状水化产物使得O组拥有很高的抗压强度。F组的SEM图显示其生成的胶凝物质不如纯水泥组多,这是因为粉煤灰反应活性较差^[20],火山灰反应只能缓慢进行,因此该样品中尚存在较多未反应或部分反应的粉煤灰颗粒。在N5的SEM图中未观察到CH结构的存在,此时材料内部水化反应较为充分,且其整体结构较F组更为紧凑致密。然而,由于存在少量的裂纹,对强度的进一步提升存在一定阻碍。

针对NS的掺入量大于5%后抗压强度反而降低的现象,结合微观结果的分析,可归因于:① 由于NS

具有很大的比表面积,过量的NS分子不易均匀扩散,导致团聚,直接降低粉煤灰和水泥的水化反应,从而降低试块强度;② 通过XRD的图谱分析可知,随着NS的掺入会降低浆体中CH含量,进而使水化产物(C—S—H凝胶)的钙硅比下降。低钙硅比的C—S—H凝胶的密度和强度较低,从而影响材料的强度。此外,CH含量的降低还会阻碍后期粉煤灰水化反应程度。所以过量的NS对后期强度的发展并不利。综上所述,尽管随着NS的加入,试块的抗压强度有一定的提升,但仍未达到纯水泥的强度水平。

2.2 偏高岭土及硅灰单掺对抗压强度的影响

偏高岭土(MK)与硅灰(SF)单掺作用下粉煤灰砂浆的各龄期抗压强度结果如图5所示,M10与S15组的28 d XRD结果如图6所示。

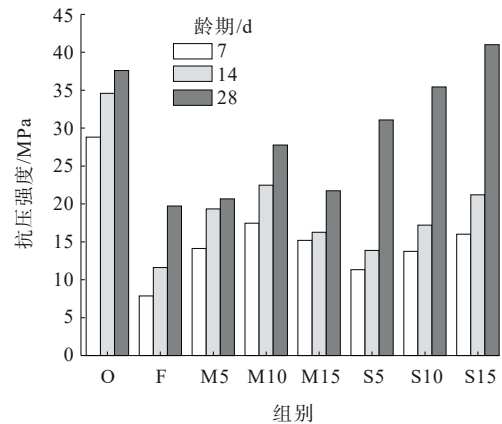


图5 O组、F组及单掺MK、SF组的抗压强度图

Figure 5 Compressive strength comparison of O, F, single-MK and single-SF groups

由图5可知:

(1) 随着MK掺量的增加,样品的28 d强度也持续上升。相较于粉煤灰组(F),5%、10%及15%掺量的偏高岭土28 d抗压强度分别增加了4.8%、40.7%与10.1%。根据相关文献研究,MK对大掺量粉煤灰强度的贡献主要来源于:① 填充效应:MK颗粒比FA颗粒更小的粒径,随着MK的加入,一些孔隙将被填充,并且在粉煤灰-骨料颗粒界面处产生更致密、更均匀的初始过渡区;② 稀释效应:MK加入材料后会加大对CH的消耗,从而加快水泥水化释放CH的反应速率;③ MK与CH的火山灰反应^[21]:MK的加入改善了水泥浆体与骨料颗粒之间的黏结,为大掺量粉煤灰强度的提高带来了积极影响。偏高岭土主要含有50%~55%的SiO₂和35%~45%的Al₂O₃,这意味着偏高岭土能提供大量的铝离子与活性二氧化

硅,促进水化硅酸钙的形成^[22],从而提升砂浆强度,这一点在XRD图谱中较高的C—S—H峰得到了验证。其中10%掺量的MK对强度提升最显著,这可能与MK的火山灰反应程度有关:水泥水化释放的CH有限,过量的MK会导致整体火山灰反应不充分,从而减少低钙硅酸盐水化物产物,阻碍抗压强度的进一步提高。

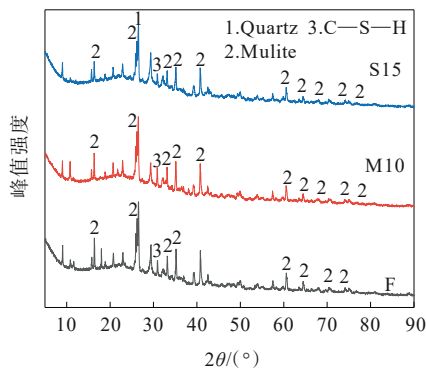


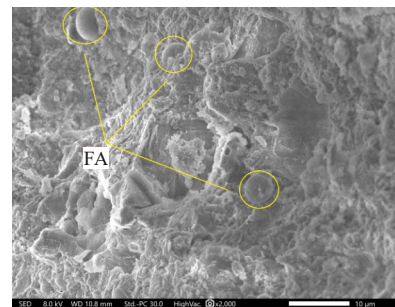
图6 M10、S15组的XRD谱(龄期:28 d)

Figure 6 XRD patterns of M10 and S15 groups
(curing age: 28 days)

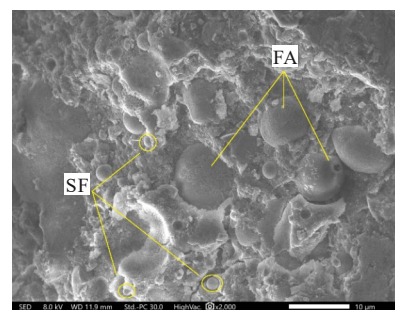
(2) 加入SF后,大掺量粉煤灰在不同龄期下的抗压强度显著提升,并且呈现出随着硅灰掺量增加而增大的规律。当SF的掺量为15%时,7 d、14 d与28 d的大掺量粉煤灰的抗压强度分别达到16.0 MPa、21.2 MPa和41.0 MPa。相较于F组分别上升103.3%、82.8%和107.8%。值得注意的是,S15在28 d的抗压强度相比于7 d的抗压强度增加了156.2%,表明硅灰对大掺量粉煤灰的强度改善效果后期要强于前期。这种现象可能是由于硅灰在不同时期提升抗压强度的机理不同。在0~7 d龄期时,硅灰通过其自身小粒径特点以及高比表面积发挥填充效应,细化了材料的微观孔隙,提高了整体的堆积密度,从而提升强度。随着时间的推移,水泥水化产生的碱性物质逐渐增多,充足的SiO₂与碱性物质发生反应,胶凝材料的产生逐渐增多,导致强度增速加快。此外,硅灰还发挥其优良的火山灰活性激发粉煤灰的火山灰反应,促使抗压强度的提升。

从XRD谱(图6)中可以观察到在衍射角 2θ 为17°处的CH峰不明显,而在30.5°处有较明显的C—S—H峰,因为FA和SF都能消耗CH,所以生成了较多的C—S—H胶凝水化物,使得砂浆的强度更高,这与Tang等^[23]的研究结果一致。

图7为M10及S15试样的SEM图像。从图7可以观察到:两种掺合物的加入均促进了胶凝物质的产生,结构相对于F组更为紧凑致密。这从微观层面解释了两组单掺抗压强度均高于F组的原因。其中,S15的SEM图中只能观察到少量未水化的硅灰颗粒分布于粉煤灰颗粒间,其原因可能有以下两方面:①硅灰中的SiO₂含量较高,在28 d龄期时已充分参与水化反应,生成了凝胶物质;②硅灰总掺量较少,且本身粒径较小,难以在混合物中观察到。在M10与S15的SEM图中均可以清楚地观察到未水化或部分水化的粉煤灰颗粒,这是因为粉煤灰本身反应活性较差,只能在中后期发生火山灰反应,且由于水泥被大量取代,砂浆基体中碱性物质较少,粉煤灰难以参与反应。



(a) M10



(b) S15

图7 M10、S15组的SEM图

Figure 7 SEM images of M10 and S15 groups

综上所述,偏高岭土和硅灰单掺均能使试块中粉煤灰的火山灰反应更充分,强度均获得较大提高。其中,MK在掺量为10%时的抗压强度最高,效果最好;SF在掺量为15%时的抗压强度最高。但两组单掺7 d、14 d龄期的抗压强度均未超过O组。

2.3 外掺物复掺对抗压强度的影响

图8为两组外掺物复掺作用下粉煤灰砂浆的各龄期抗压强度。

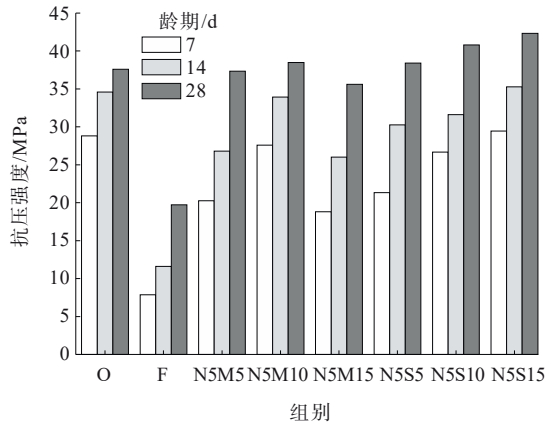
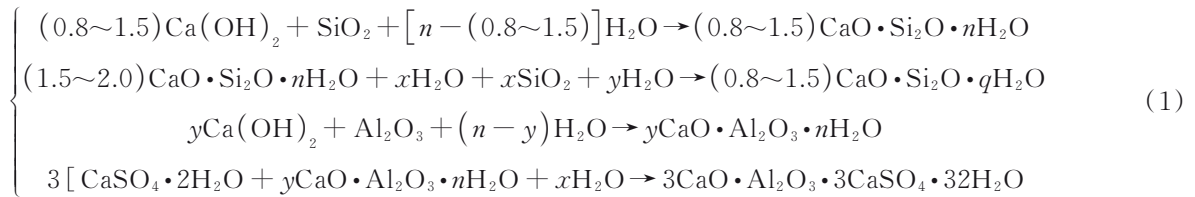


图8 O组、F组及复掺组的抗压强度图

Figure 8 Compressive strength comparison of O, F, and combined addition groups

由图8可知:固定NS的掺量后,随着偏高岭土的掺量不断增大,样品不同时期的抗压强度均先上升后下降。随着硅灰的掺量不断增大,样品不同时期



除此之外,可以观察到在7 d和14 d时,复掺N5S15样品的强度均高于其他各组。这可能归因于以下两个方面:① 纳米二氧化硅的细粒径填充了孔隙,使样品的结构更为致密;② 水化反应所需的反应物 SiO_2 含量增加,促进了水泥的早期水化,并在一定程度上激发了粉煤灰的火山灰反应。从而在早期形成了较多支撑强度的凝胶类物质,如C—S—H凝胶^[24]。这说明在NS与SF的共同作用下促进了水化反应,甚至在一定程度上使FA火山灰反应的时间提前,从而有利于提升大掺量粉煤灰砂浆的早期强度。

图9为N5M10和N5S15组的XRD谱。由图9可知:N5M10中主要以C—S—H、水化铝硅酸钙凝胶(C—A—S—H)以及少量的结晶物质为主。N5S15中也有较多的水化硅酸钙凝胶。两种材料的互补效应使复掺情况下的大掺量粉煤灰抗压强度得到进一步提升。

图10为N5M10及N5S15的28 d SEM图。图10中显示N5M10与N5S15主要存在非晶体结构的物质。在两组样品图中,均能观察到较多的凝胶类物质存在,粉煤灰颗粒表面布满水化产物,几乎难以观察到光滑表面的粉煤灰颗粒。这可能是由于两组复掺体系下的协同作用提高了粉煤灰的火山灰反应程

度的抗压强度都随之上升,抗压强度与硅灰掺量呈正相关。相比于F组14~28 d龄期的强度快速增长,各组复掺的样品强度在各龄期均有提升,其中N5S15样品在28 d时达到17组样品中的最大强度42.32 MPa,高于同龄期的纯水泥砂浆12.6%,高于同龄期的粉煤灰砂浆114.4%。NS与MK复掺组中最大抗压强度组为N5M10,其28 d抗压强度高于同龄期的纯水泥砂浆2.3%,高于同龄期的FA砂浆95.0%,强度略低于N5S15组。两组复掺组强度的提升说明掺合物之间进行了良好的化学反应,具体原因为:NS的加入加速了水泥早期的水化反应,此时材料中含有大量的 Ca^{2+} 与 OH^- ,而SF与MK作为高性能矿物掺合料,本身含有大量的活性物质(铝元素及硅元素),为硅酸盐水化物产物提供了大量的反应原料,从而提高了粉煤灰强度,主要的化学反应如下:

度,有效促进了凝胶的生成,使粉煤灰表面不再光滑。然而,在N5M10的SEM图中观察到了裂缝的存在,可能是限制其强度进一步提升的原因之一。

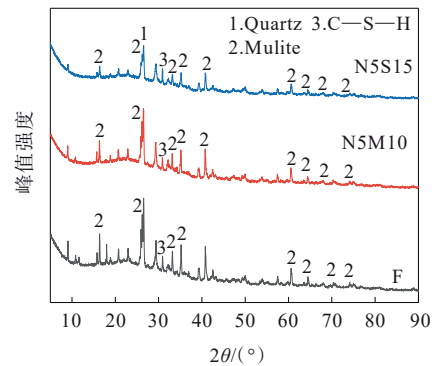
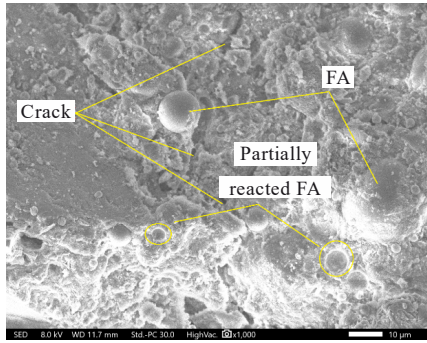


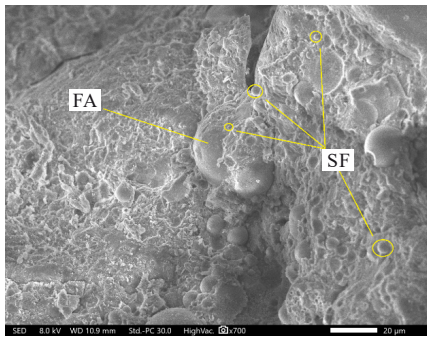
图9 N5M10和N5S15组的XRD谱

Figure 9 XRD patterns of N5M10 and N5S15 groups

图11为F、N5M10及N5S15组的TG及DTG曲线。Criado等^[25]总结了不同温度下各物质的失重情况,105℃以内主要是试块中可蒸发水的质量损失;245℃以内源自C—S—H、C—A—S—H、N—A—S—H凝胶中结合水的质量损失;300~400℃是由于钙矾石脱水导致的质量损失;430℃附近的质量损失是由于CH分解导致。观察图11中3条DTG曲线可



(a) N5M10



(b) N5S15

图10 N5M10、N5S15组的SEM图

Figure 10 SEM images of N5M10 and N5S15 groups

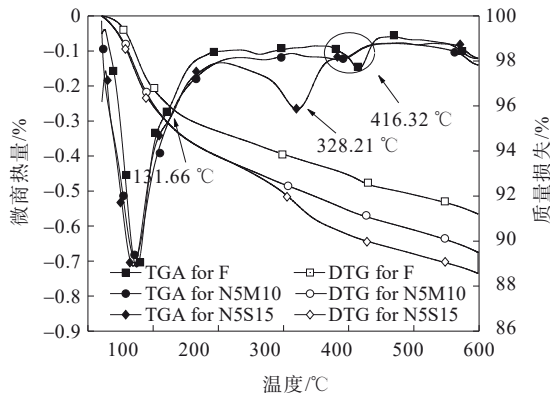


图11 F、N5M10和N5S15组的TG/DTG分析

Figure 11 TG/DTG analysis of F, N5M10, and N5S15 groups

知,3条曲线下下降趋势基本一致,表明3组样品的物质组成相似。观察3条TGA曲线可知,三者物质含量上有所差别。例如F组在416.32℃的峰值主要是由CH的分解导致,说明F组内存在较多未反应的CH,而未反应的CH强度很低,稳定性较差,导致F组强度最低。相比之下,N5M10与N5S15在相同温度下则显示为上凸峰,说明在复掺情况下试块内CH的消耗较完全。值得注意的是,N5S15在131.66℃处有明显的弧度变化,说明此组材料中有较多的C—

S—H或C—A—S—H胶凝,这与之前XRD图谱结果一致。328.21℃的峰值可能是大量钙矾石脱水所致,而钙矾石是大掺量粉煤灰中水化时较早出现的水化产物,能促进水泥早期强度发展。因此,钙矾石的大量存在,从另一个角度说明了N5S15强度高的原因。

3 结论

(1) 粉煤灰替代70%的水泥后,砂浆28d抗压强度显著下降,仅为同龄期纯水泥抗压强度的52.5%。然而,单掺适量的NS、MK与SF均能显著提高大掺量粉煤灰砂浆的抗压强度。高掺量的NS明显提升了大掺量粉煤灰的7d强度,但后期强度增长有限,MK与SF则对大掺量粉煤灰的抗压强度提升均有积极作用,且SF的提升效果优于MK。

(2) 通过微观结果分析,NS、MK和SF均能大幅减少大掺量粉煤灰中的CH含量,加入NS和SF后,大掺量粉煤灰的水化产物相似,均生成了较多的C—S—H凝胶;MK与CH反应产物则是C—S—H、C—A—S—H和少量结晶物质来提升强度。

(3) 对比NS与MK、SF单掺、复掺组的抗压强度发现,抗压强度关系为:复掺组>单掺组。NS与MK(SF)间具有良好的协同效应,其中N5M10组与N5S15组强度最高,相较于粉煤灰组分别提升了95.0%与114.4%,相较于水泥组分别提升了2.3%与12.6%。

(4) 在大掺量粉煤灰砂浆中掺入适量的掺合物可以有效促进各龄期强度的增长,满足实际工程的要求,具有一定的实际应用价值。

参考文献:

References:

- [1] 郭志坚,李文凯. 碱激发矿渣/粉煤灰复合混凝土性能研究[J]. 中外公路, 2022, 42(5): 216-220.
GUO Zhijian, LI Wenkai. Study on properties of alkali activated slag/fly ash composite concrete[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2022, 42(5): 216-220.
- [2] MONTEIRO P J M, MILLER S A, Horvath A. Towards sustainable concrete[J]. Nature materials, 2017, 16(7): 698-699.
- [3] AHMAD J, KONTOLEON K J, MAJDI A, et al. A comprehensive review on the ground granulated blast furnace slag (GGBS) in concrete production[J]. Sustainability, 2022, 14(14): 8783.
- [4] 李璐,吴鹏. 微硅粉/粉煤灰复合改性水泥胶凝材料制备

- 及性能研究[J].中外公路,2017,37(6):258-262.
- LI Lu, WU Peng. Study on preparation and properties of silica fume/fly ash composite modified cement cementitious material[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2017, 37(6): 258-262.
- [5] PARK B, CHOI Y C. Hydration and pore-structure characteristics of high-volume fly ash cement pastes[J]. Construction and Building Materials, 2021, 278: 122390.
- [6] 刘扬,毛晟哲,鲁乃唯.带裂缝大掺量粉煤灰砂浆氯离子扩散行为研究[J].中外公路,2025,45(4):25-32.
- LIU Yang, MAO Shengzhe, LU Naiwei. Study on chloride ion diffusion behavior in cracked cement mortar with high fly ash content[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2025, 45(4):25-32.
- [7] RASHAD A M. A brief on high-volume Class F fly ash as cement replacement-A guide for civil engineer[J]. International Journal of Sustainable Built Environment, 2015, 4(2): 278-306.
- [8] 刘扬,王集昭,鲁乃唯,等.碱激发矿渣粉煤灰地聚物力学性能研究[J].中外公路,2024,44(6):67-74.
- LIU Yang, WANG Jizhao, LU Naiwei, et al. mechanical properties of alkali-activated slag-fly ash geopolymers[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2024, 44(6):67-74.
- [9] SUPIT S W M, SHAIKH F U A, SARKER P K. Effect of ultrafine fly ash on mechanical properties of high volume fly ash mortar[J]. Construction and Building Materials, 2014, 51: 278-286.
- [10] RASHAD A M, SELEEM H E D H, SHAHEEN A F. Effect of silica fume and slag on compressive strength and abrasion resistance of HVFA concrete[J]. International Journal of Concrete Structures and Materials, 2014, 8(1): 69-81.
- [11] GÜNEYISI E, GESOĞLU M, MERMERDAŞ K. Improving strength, drying shrinkage, and pore structure of concrete using metakaolin[J]. Materials and Structures, 2008, 41(5): 937-949.
- [12] POON C S, KOU S C, LAM L. Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete[J]. Construction and Building Materials, 2006, 20(10): 858-865.
- [13] PARK B, CHOI Y C. Hydration and pore-structure characteristics of high-volume fly ash cement pastes[J]. Construction and Building Materials, 2021, 278: 122390.
- [14] LI Y, WU B R, WANG R J. Critical review and gap analysis on the use of high-volume fly ash as a substitute constituent in concrete[J]. Construction and Building Materials, 2022, 341: 127889.
- [15] ROYCHAND R, DE SILVA S, LAW D, et al. Micro and nano engineered high volume ultrafine fly ash cement composite with and without additives[J]. International Journal of Concrete Structures and Materials, 2016, 10(1): 113-124.
- [16] GADAG P R, SOMASEKHARAIH H M, GHORPADE V, et al. Evaluation of strength parameters of metakaolin and nanosilica incorporated high-performance concrete[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 822(1): 012029.
- [17] 李云峰,马建栋,张帅,等.偏高岭土掺合料对高强混凝土抗压强度的影响[J].中国科技论文,2017,12(13):1488-1493.
- LI Yunfeng, MA Jiandong, ZHANG Shuai, et al. Effects of metakaolin admixture on the compressive strength of high-strength concrete[J]. China Sciencepaper, 2017, 12(13): 1488-1493.
- [18] LI J Y, YAO Y. A study on creep and drying shrinkage of high performance concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(8): 1203-1206.
- [19] ZHANG M T, WANG F, LONG Y F, et al. Improving the carbonation resistance of alkali-activated slag mortars by calcined Mg/Al layered double hydroxides[J]. Applied Clay Science, 2022, 216: 106379.
- [20] 张阳,田绍强,马涛,等.固废基地聚物稳定碎石力学性能和干燥收缩特性研究[J].中国公路学报,2023,36(12):120-130.
- ZHANG Yang, TIAN Shaoqiang, MA Tao, et al. Mechanical performance and drying shrinkage characteristics of solid waste based geopolymer-stabilized macadam[J]. China Journal of Highway and Transport, 2023, 36(12): 120-130.
- [21] THANKAM G L, THURVAS RENGANATHAN N. Ideal supplementary cementing material - Metakaolin: A review [J]. International Review of Applied Sciences and Engineering, 2020, 11(1): 58-65.
- [22] 谢群,李海波,王火明.矿物掺合料对水泥砂浆性能的影响[J].中外公路,2021,41(3):291-294.
- XIE Qun, LI Haibo, WANG Huoming. Effect of mineral admixtures on properties of cement mortar[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2021, 41(3): 291-294.
- [23] TANG Y C, CHEN Z, FENG W H, et al. Combined effects of nano-silica and silica fume on the mechanical behavior of recycled aggregate concrete[J]. Nanotechnology Reviews, 2021, 10(1): 819-838.
- [24] ALI QURESHI L, ALI B, ALI A. Combined effects of supplementary cementitious materials (silica fume, GGBS, fly ash and rice husk ash) and steel fiber on the hardened properties of recycled aggregate concrete[J]. Construction and Building Materials, 2020, 263: 120636.
- [25] CRIADO M, PALOMO A, FERNANDEZJIMENEZ A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products[J]. Fuel, 2005, 84(16): 2048-2054.