

文章编号: 1674-2869(2016)02-0152-06

# 水泥-粉煤灰复合胶凝体系的早期水化性能

付雅琴, 肖莲珍\*, 史文冲

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

**摘要:** 为了研究粉煤灰掺量和温度对水泥水化的影响, 测试了粉煤灰掺量 0~60% 的水泥-粉煤灰水化体系, 在温度 20、24 和 28 ℃ 下的凝结时间及 2 d 内的电阻率发展及抗压强度, 发现凝结时间与电阻率发展速率曲线的第一峰值点对应时间遵循线性关系. 在同一温度下, 2 d 的抗压强度和电阻率值显示出良好的正相关线性关系——温度越高, 斜率越小, 表明电阻率比强度对温度变化更加敏感. 扫描电镜结果论证了粉煤灰在 2 d 内尚未参与水化反应, 主要起填充和稀释作用. 因此, 可借助电测法估算和预测变温条件下水泥-粉煤灰水化体系的抗压强度及凝结时间.

**关键词:** 水泥-粉煤灰; 水化性能; 电阻率; 抗压强度; 凝结时间

**中图分类号:** TU528.01 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.02.009

## Early Hydration Properties of Cement-Fly Ash Cementitious System

FU Yaqin, XIAO Lianzhen\*, SHI Wenchong

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To explore the effects of fly ash dosage and temperature on cement hydration, the cementitious hydration system with fly ash dosages of 0–60% was tested. The setting time at 20, 24 and 28 ℃, the electrical resistivity and the compressive strength in 2 d were obtained. The results show that the peak time of the electrical resistivity rate curve and the setting time follow the linear relationship. The compressive strength and the resistivity of the pastes in 2 d at the same temperature show a good positive linear relationship: the higher temperature, the smaller slope, which demonstrates that the electrical resistivity development is more sensitive to temperature change than the strength. The Scanning Electron Microscopy results reveal that the fly ash does not react in early stage, only acting as fillers to dilute cement. Thus, the setting time and compressive strength of the cementitious hydration system at different temperatures can be estimated and predicted by electrical measurement.

**Keywords:** cement-fly ash; hydration property; electrical resistivity; compressive strength; setting time

## 1 引言

粉煤灰作为混凝土中广泛使用的矿物外加剂, 在混凝土中的作用效果、作用机理非常重要. 目前, 粉煤灰的结构形态特征、水化特性等已有较全面的综述<sup>[1]</sup>, 粉煤灰对水泥基材孔结构的形成及分布的影响研究也有报道<sup>[2-4]</sup>. 为了提高粉煤灰在

混凝土中的利用率和扩宽粉煤灰在混凝土中的使用范围, 还需要更准确和全面地揭示不同条件下粉煤灰对混凝土性能的影响规律. 电测法成功用于探索水泥基材的早期水化过程, 揭示电阻率发展与凝结硬化性能之间关系, 以及评估粉煤灰的水化活性、选择混凝土外加剂等<sup>[5-9]</sup>, 这些已有的基于电测法对水泥基材的研究多是在固定温度条件

收稿日期: 2015-11-16

基金项目: 湖北省中低品位胶磷矿资源开发利用协同创新中心开放研究基金(P201116)

作者简介: 付雅琴, 硕士研究生. E-mail: 947786571@qq.com

\*通讯作者: 肖莲珍, 博士, 教授. E-mail: weixiaofamily@qq.com

下进行,而温度是影响水泥基材料水化速率和粉煤灰作用效果的重要外部因素<sup>[10-11]</sup>,也是影响混凝土强度发展的重要因素.本研究主要通过测试不同粉煤灰掺量的水泥浆体在不同温度下的凝结时间、电阻率发展以及抗压强度发展规律,来探讨不同温度下在水泥-粉煤灰水化体系中电阻率与凝结时间、电阻率与抗压强度之间的定量关系,结合微观结构观测,探讨粉煤灰在变温条件下的作用机制.

## 2 原材料及样品预备

### 2.1 原材料

实验采用原材料为P·C32.5复合硅酸盐水泥,Ⅱ级粉煤灰和自来水,水泥和粉煤灰的化学成分见表1.

表1 水泥和粉煤灰的化学成分

Tab.1 Chemical compositions of cement and fly ash ( $w/\%$ )

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	LOI
cement	62.08	22.54	5.87	2.84	2.33	0.14	1.63	2.57
fly ash	4.73	52.54	32.35	4.74	1.16	1.06	1.16	1.98

### 2.2 样品预备

所有测试样品的水胶比为0.4,粉煤灰代替水泥质量分数分别为0、20%、40%和60%,对应的样品名称分别为P4FA0、P4FA20、P4FA40和P4FA60,每个水泥浆样品用胶砂搅拌机拌合,先慢速搅拌2 min,然后快速拌合2 min.测试环境温度分别设置为20℃、24℃和28℃,拌合水温均调至所需温度.

## 3 实验方法

电阻率:采用香港建维科技有限公司生产的CCR2型无电极电阻率测定仪测试水泥浆体的电阻率,测试原理详见文献[9].实验过程包括:水泥与粉煤灰的混合物中加水,记录加水时间,用水泥胶砂搅拌机搅拌,迅速把拌合好的浆体浇注到电阻率测定仪的环形模具中.轻微振荡,排除气泡,然后加盖密封,开启仪器,进行电阻率测试,数据记录时间间隔为1 min,记录时长为48 h.

凝结时间:测试操作步骤按国家标准GB/T1346-2011进行.

抗压强度:试件大小为40 mm×40 mm×40 mm,标准养护2 d,用DYE-300型数字式抗压试验机测试.

## 4 结果与分析

### 4.1 电阻率

图1为24℃温度下,粉煤灰掺量分别为0、20%、40%和60%(质量分数,全文同)的水泥-粉煤灰浆在水化48 h内的电阻率随时间的变化曲线.

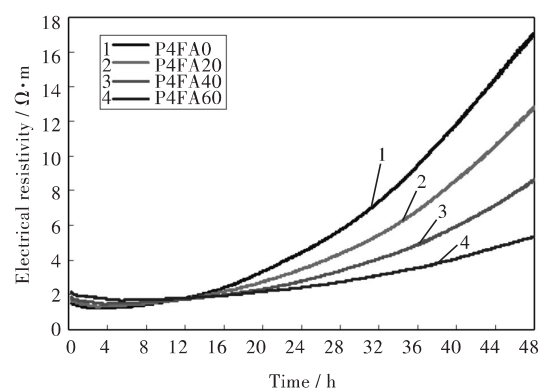


图1 24℃时不同样品在2 d内的电阻率变化曲线

Fig. 1 Electrical resistivity curves of different samples in 2 d at 24℃

从图1电阻率的变化曲线可以看出:

1)在水化前期,粉煤灰掺量越大,电阻率越高,在后期则粉煤灰越多,电阻率越低.影响电阻率大小的因素前期主要是离子浓度,后期则主要是孔隙率<sup>[12]</sup>.在水化前期,水泥中的Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等离子最先从水泥颗粒中溶解出来,而粉煤灰中游离离子很少,则水溶液中离子浓度主要靠水泥提供,水泥越多,离子浓度越大,相应的电阻率越低,故出现前期粉煤灰掺量大电阻率高的结果.水化后期,水化产物越多导致孔隙率越低,则离子移动空间越小,电阻率就越高.

2)对每一条电阻率变化曲线而言,电阻率先下降一小段,然后随着时间的延长电阻率随时间增加,即电阻率曲线出现最低点.离子溶解导致电阻下降,当溶解达到饱和状态,电阻率最低点出现,随着水化产物开始形成,水化产物增多又使电阻率出现上升趋势.对于水泥含量最多的P4FA0样品,溶解在水中的离子最多,电阻率显然最低.最低点出现的时间随着粉煤灰掺量的增加而延迟是因为粉煤灰的存在降低了水泥的水解速率<sup>[13]</sup>,使水解达到饱和状态的时间延长.

图2为24℃时不同粉煤灰掺量2 d内的电阻率微分曲线.从电阻率的微分变化曲线可以反映水化速率变化,由图中可以看出:每个样品的电阻率速率曲线在水化前期(12 h之前)都有一个峰值

点,且峰值点出现的时间随着粉煤灰掺量的增加向后移动,而对相同粉煤灰掺量,峰值点出现的时间随温度的提高缩短。

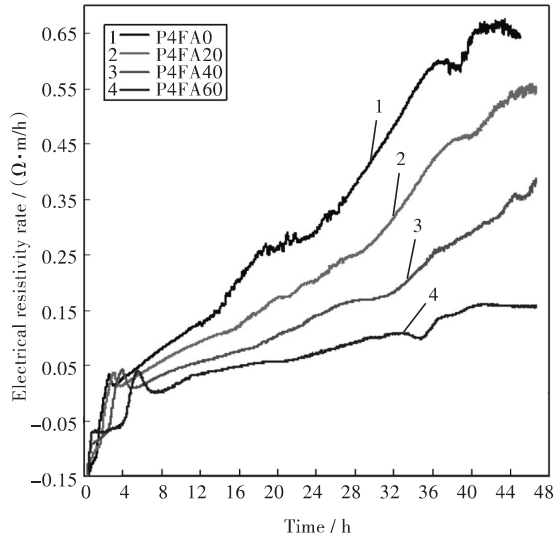


图2 24℃不同粉煤灰掺量的电阻率微分曲线

Fig. 2 Resistivity differential curves of samples with different fly ash dosages at 24 °C

#### 4.2 凝结时间

图3(a)和(b)分别为不同粉煤灰掺量的水泥浆体在20℃、24℃和28℃下的初凝时间和终凝时间测试结果。

由图3可以看出,同一温度下,粉煤灰掺量越多,初凝、终凝时间都越长,说明粉煤灰掺入水泥中,延缓了水泥的水化,使水化产物的生成速度缓慢。究其原因,一方面是因为粉煤灰颗粒比水泥要小,填充在水泥颗粒之间,减少了水泥颗粒与水之间以及水泥颗粒相互之间的接触,相当于稀释了水泥浓度,且粉煤灰掺量越高,水泥水化产物相对减少,从而延缓了水泥的凝结时间。另一方面,粉煤灰的早期反应活性较水泥熟料要低,替代水泥量越高整个水化体系的早期反应活性越低,从而延长了水泥凝结时间。

此外,同一粉煤灰掺量,温度越高,凝结时间越短。温度主要是对早期水化速率产生了影响,温度越高,早期水化速率越大,从而使凝结硬化时间

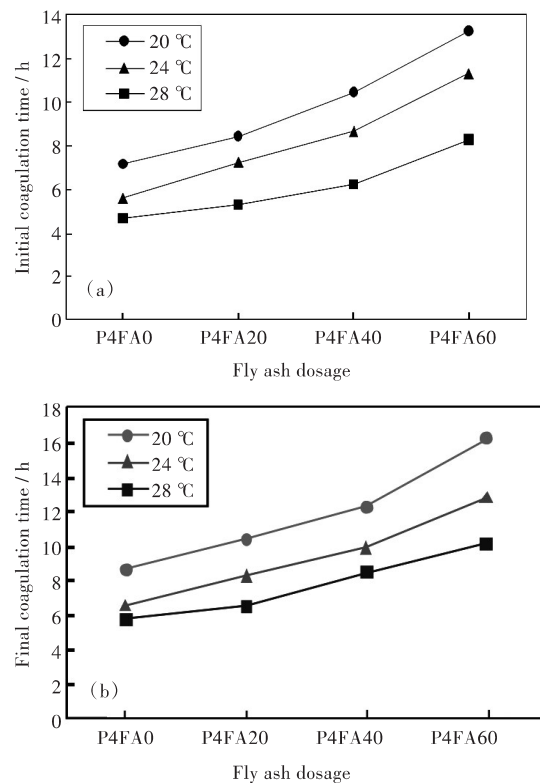


图3 不同粉煤灰掺量浆体在不同温度下的凝结时间:  
(a) 初凝时间; (b) 终凝时间

Fig. 3 Setting time of cementitious system with different fly ash dosages at different temperatures: (a) initial setting time; (b) final setting time

缩短。

#### 4.3 抗压强度

粉煤灰掺量质量分数为0、20%、40%和60%的浆体在20℃、24℃和28℃的2d抗压强度结果如图4所示。由图4可知,在相同温度下,随着粉煤灰掺量的增加,强度降低。当温度为20℃时,掺粉煤灰20%的P4FA20强度为不掺粉煤灰P4FA0的64.9%,而掺量分别为40%和60%的P4FA40、P4FA60仅为P4FA0的31.3%和17.6%。同理,当温度为24℃时,掺粉煤灰的组分的强度分别为P4FA0的61.9%、42.2%和22.0%,当温度为28℃时,分别为68.0%、42.4%和27.1%。由此可见,温度越低,粉煤灰对强度的降低效应越强。对于相同粉煤灰掺量的样品,温度越高,强度越大。

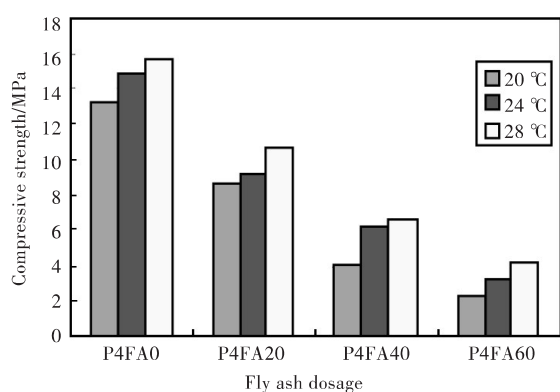


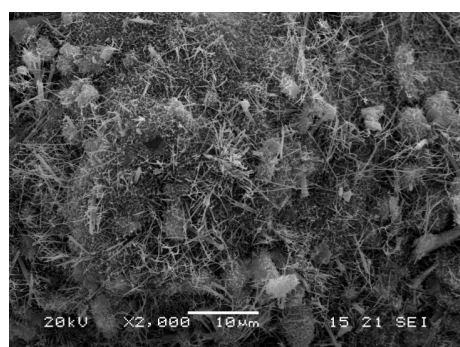
图4 不同温度下不同粉煤灰掺量的2 d抗压强度  
Fig.4 Compressive strength of cementitious system with different fly ash dosages at different temperatures in 2 d

在水化前期,粉煤灰的火山灰效应尚未显现,粉煤灰的存在相当于稀释了水泥,而强度的产生主要是因为水泥水化产物之间的胶凝作用,所以水泥含量越多,意味着水化产物越多,则强度越

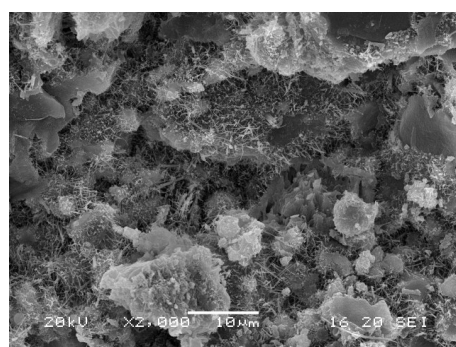
大. 温度的影响主要在于水化的程度,温度越高,水化反应速率增加,因而水化度大,产物就多,强度增大. 比较2 d强度结果与电阻率,发现电阻率与强度反应了相同的规律,即样品的电阻率越高,相应的抗压强度越大.

#### 4.4 微观结构观测分析

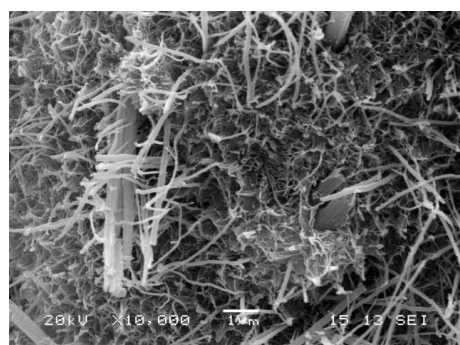
为了观察不掺粉煤灰和掺粉煤灰的水化产物差别,样品 P4FA0、P4FA40 在 20 °C 温度下水化 2 d,在放大 2 000 倍和 10 000 倍时的 SEM 图如图 5 所示. 从图中可以看到:1)水泥早期的水化产物主要是针状 C-S-H 凝胶、CH 和针棒状 AFt 晶体,不掺粉煤灰时,P4FA0 样品的水化产物针棒状的 C-S-H 凝胶明显比 P4FA40 多,使水化产物更加致密,强度更高,这正好与强度结果吻合;2)粉煤灰的微观形态为球形,在图 5(a)中看到很多球形粉煤灰颗粒,其表面光滑,附着在其表面的水泥的水化产物在制样过程中脱落,没有被产物包裹,说明粉煤灰早期尚未参与反应.



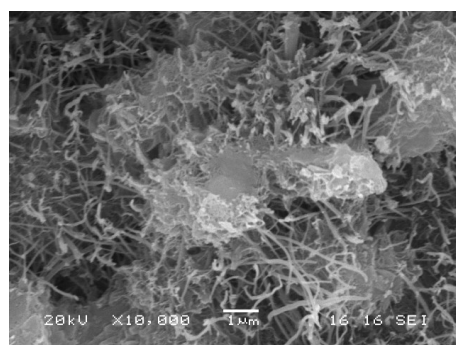
P4FA0



P4FA40



P4FA0



P4FA40

图5 样品 P4FA0 和 P4FA40 在 2 d 龄期时的 SEM 图  
Fig.5 SEM images of P4FA0 and P4FA40 samples in 2 d

#### 4.5 凝结时间与电阻率微分曲线特征点的关系

从各样品电阻率峰值点出现的时间和凝结时间可以看到,改变温度和粉煤灰掺量,两者的变化

趋势一致. 将电阻率微分曲线中第一峰值点出现的时间与初凝和终凝时间比较,可得到它们之间的关系,如图 6 所示.



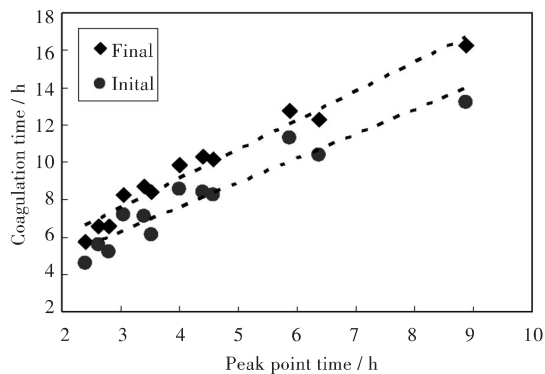


图6 凝结时间与电阻率微分曲线特征点的关系

Fig. 6 Relationship between the peak point time of resistivity differential curves and setting time

从图中可以看出,终凝时间 $T_{im}$ 与电阻率微分曲线中第一峰值点出现的时间 $t_p$ 有较好的线型关系, $T_{im} = 1.551 3t_p + 2.935 5$ ,  $R^2 = 0.960 5$ . 水泥基材的水化是连续过程,初凝时间与终凝时间之间存在一个比例关系<sup>[10]</sup>,因而可以通过测定水泥电阻率变化,并利用电阻率微分曲线中的峰值点来确定水泥浆体的终凝时间,推至混凝土的凝结时间,为工程实际中混凝土凝结时间的测量和控制混凝土输送、浇筑等施工进度提供了很好的方法.

#### 4.6 抗压强度与电阻率的关系

不同粉煤灰掺量样品在3个温度下,2 d电阻率值与2 d抗压强度值的关系显示在图7中.从图7中可以看出,2 d抗压强度同龄期的电阻率值呈现正向的线性关系,即相同温度下,电阻率增加,强度值也增大.另外,温度越高,图中曲线的斜率( $df_{cw}/d\rho$ )越低,说明温度的变化对电阻率的影响更大,即电阻率对温度变化比强度敏感.

电阻率的影响因素是固相的孔隙率和液相离子浓度<sup>[11,14]</sup>, Archie<sup>[15]</sup>提出了岩石基体电阻率与液相电阻率和孔隙率的关系,即岩石电阻率与液相电阻率成正比,与孔隙率成反比.魏小胜等<sup>[14]</sup>将这一关系推广应用到水泥基多孔材料.水泥水化过程中,固相孔隙率降低,当温度改变时,水化体系中,不仅水化速率受影响从而带来孔隙率的改变,而且液相中的离子的活性及导电能力也随之改变,而强度的变化仅与固相孔隙率相关,所以相比之下,电阻率受温度变化影响更大,基于电阻率与抗压强度的线性关系,可用电测法预测水泥浆体的抗压强度.

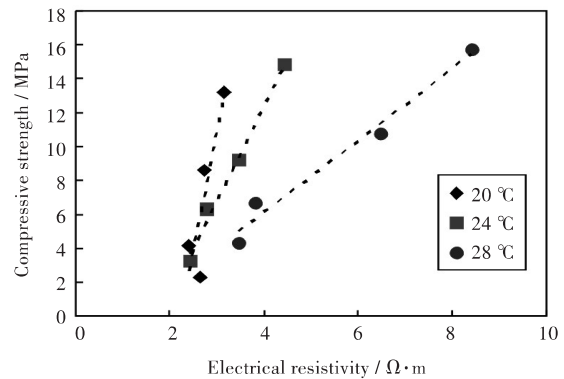


图7 2 d的抗压强度与2 d电阻率的关系

Fig. 7 Relationship between electrical resistivity and compressive strength in 2 d

## 5 结 语

1)在水化前期,掺粉煤灰浆体中含有较少的可溶性导电离子,使电阻率较空白样品高,之后,掺粉煤灰浆体的水化速率较慢,电阻率较低.

2)在变温条件下,凝结时间与电阻率微分曲线中第一峰值点出现的时间有较好的线性关系,由此可利用电测法来确定水泥基材的凝结时间.

3)粉煤灰掺量越高,强度降低越大;温度越高,强度降低幅度减小,且对掺粉煤灰的样品的强度发展促进作用更大.同龄期水泥浆的抗压强度与电阻率之间呈线性关系,该线性关系与水化环境温度和龄期相关;电阻率比强度对温度的变化更加敏感.

#### 参考文献:

- [1] 钱觉时. 粉煤灰特性与粉煤灰混凝土[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [2] 马保国, 罗忠涛, 张美香, 等. 湿排粉煤灰机械活化效应及其机理研究[J]. 混凝土, 2006(10): 7-9.  
MA B G, LUO Z T, ZHANG M X, et al. Research on mechanical activation and mechanism of wet-discharged fly-ash[J]. Concrete, 2006(10): 7-9.
- [3] WEI X S, ZHU H P, LI G W, et al. Properties of high volume fly ash concrete compensated by metakaolin or silica fume[J]. Journal of Wuhan university of technology(material science edition), 2007, 22(4): 728-732.
- [4] 施惠生, 方泽锋. 粉煤灰对水泥浆体早期水化和孔结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(1): 95-98.  
SHI H S, FANG Z F. Influence of fly ash on early hydra-

- tion and pore structure of cement pastes[J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2004, 32(1): 95-98.
- [5] XIAN L Z, WEI X S, LI Z J. Concrete hydration based on electrical resistivity measurement [M]. Germany: VDM Verlag Dr. Mueller e K, 2008.
- [6] 曾晓辉. 无电极电阻率仪在早龄期水泥水化行为的应用研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2007.
- [7] 李锐. 利用电阻率法对早龄期水泥水化与微结构的研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2011.
- [8] 肖莲珍, 李宗津, 魏小胜. 用电阻率法研究新拌混凝土的早期凝结和硬化[J]. 硅酸盐学报, 2006, 33(10): 1271-1275.
- XIAO L Z, LI Z J, WEI X S. Early setting and hardening process of young concrete using the resistivity measurement [J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2006, 33(10): 1271-1275.
- [9] 魏小胜, 肖莲珍, 李宗津. 采用电阻率法研究水泥水化过程[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(1): 34-38.
- WEI X S, XIAO L Z, LI Z J. Study on hydration of portland cement using an electrical resistivity method [J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2004, 32(1): 34-38.
- [10] 魏小胜, 肖莲珍. 电阻率法测定硅酸盐水泥水化活化能[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(4): 676-681.
- WEI X S, XIAO L Z. Activation energy of portland cement hydration by electrical resistivity measurement [J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2011, 39(4): 676-681.
- [11] 阎培渝, 王强. 变温条件下粉煤灰对混凝土抗压强度的影响[J]. 混凝土, 2008, 221(3): 1-3.
- YAN P Y, WANG Q. Influence of fly ash on the compressive strength of concrete under temperature match curing conditions[J]. Concrete, 2008, 221(3): 1-3.
- [12] WEI X S, LI Z J. Study on hydration of Portland cement with fly ash using electrical measurement [J]. Materials and structures, 2005, 38(3): 411-417.
- [13] 王雪芳, 郑建岚, 罗素蓉. 矿物掺合料对混凝土电阻率的影响[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2008, 36(3): 408-412.
- WANG X F, ZHENG J L, LUO S R. Effects of the mineral admixtures on the electrical resistivity of concrete [J]. Journal of Fuzhou university (Natural science), 2008, 36(3): 408-412.
- [14] 魏小胜, 廖宜顺, 李国卫. 电阻率法在水泥基材料研究中的应用进展[J]. 科技导报, 2009, 27(10): 92-92.
- WEI X S, LIAO Y S, LI G W. Application of electrical resistivity measurement for cement-based materials [J]. Science and technology reviews, 2009, 27(10): 92-92.
- [15] ARCHIE G E. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics [J]. Well logging technology, 2007, 146(3): 54-62.

本文编辑: 龚晓宁