碱激发粉煤灰矿渣胶凝材料的流变性能

李莎莎1,李刘蓓1,吴伟2,冯虎3

(1. 郑州经贸学院土木建筑学院,河南 郑州 450003;2. 黄河水利职业技术学院,小流 域水利河南省高校工程技术研究中心,河南 开封 475004; 3. 郑州大学,河南 郑州 450001)

摘要:这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。为了研究碱激发粉煤灰矿渣胶凝体系在早期的流变特性,制备了不同粉煤灰和矿粉质量比以及碱激发剂含量的复合浆体,并且分别采用了微型坍落度筒和 Brookfield DV3T 流变仪测试其流动性和流变性,最后用等温量热仪测试了各组配比下浆体的水化放热速率。结果表明:当 FA/GGBS 比为 3:7 时,碱激发剂 NaOH 含量为 4% 的浆体在所有配合比中流动度为较低。随着粉煤灰质量比和 NaOH 摩尔质量的升高,碱激发粉煤灰矿渣胶凝体系的流动度均有所上升,且屈服应力和塑性黏度有所下降。粉煤灰掺量的升高使得早期水化速率有所下降,而碱激发剂含量的增加则提高了水化放热峰值速率。

关键词: 陶瓷及复合材料; 碱激发粉煤灰矿渣胶凝材料; 流动度; 流变性能; 触变性; 水化放热速率 doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.02.005

中图分类号: TD985;TU528 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)02-0030-06

引用格式: 李莎莎, 李刘蓓, 吴伟, 等. 碱激发粉煤灰矿渣胶凝材料的流变性能[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(2): 30-35.

LI Shasha, LI Liubei, WU Wei, et al. Rheological properties of alkali activated fly ash slag cementitious materials[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(2): 30-35.

硅酸盐水泥仍然是目前混凝土当中最主要的 胶凝材料^[1],但由于其熟料生产过程中会产生大量 二氧化碳并且需要消耗大量能量,因此利用粉煤 灰和矿渣这两种常见工业固废部分替代硅酸盐水 泥形成复合体系是较为常见的减少水泥用量的方 法^[2-3]。不过,有研究表明,当粉煤灰掺量过高 时,复合体系的水化速率会有所下降,从而影响 浆体早期强度的提高^[4]。粉煤灰和矿粉两种矿物掺 合料较低的早期活性是它们不能大量替代硅酸盐 水泥的主要原因。

碱激发胶凝材料是一种可以实现零利用硅酸盐水泥的替代胶凝材料^[5]。它是指将具有火山灰活性或者潜在水硬性的材料与碱性激发剂混合得到的胶凝材料,目前也可被称为地聚物胶凝材料^[6]。碱激发胶凝材料相比传统硅酸盐体系最大的优

点,在于其制造过程中不仅产生较低的二氧化碳 排放,同时在经济和环境方面更加具有可持续性。 碱激发剂根据前驱体的化学组成可以分为低钙, 中钙和高钙三种类别^[7]。目前的研究表明,低钙和 高钙胶凝材料的主要反应产物分别为铝硅酸钠 (N-A-S-H) 和铝硅酸钙 (C-A-S-H) 型凝胶,同时碱激 发材料的力学性能和耐久性则直接取决于这些凝 胶的类型,数量和在水化产物中的搭接形态^[8]。

相比硅酸盐水泥体系,碱激发胶凝材料可以 表现出更优异的性能,例如早期抗压强度,低渗 透性,较好的耐化学腐蚀性和耐火性能^[9]。但是作 为硅酸盐水泥的替代选择,碱激发材料的流变性 也应当符合工程实际的需求,尤其是在某些特定 应用场景中。比如,3D打印材料需要具有较高的 屈服应力和低塑性黏度,而泵送混凝土则需要较

收稿日期: 2022-09-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目 (51709125);西藏自治区科技厅重点研发计划 (XZ201901-GB-15) 资助 作者简介:李莎莎(1985-),女,讲师,硕士,研究方向为土木工程材料与建筑学。

好的动态流变性能^[10]。有学者针对碱激发胶凝材料的流变性展开了研究^[11-13],高效减水剂的掺入可以有效地提高硅酸盐水泥基材料的和易性,然而研究结果表明并非所有的减水剂在碱激发体系中表现出良好的减水率,因为减水剂的吸附效率取决于碱激发剂的性质。

本文对掺入不同质量比的粉煤灰和矿粉的 NaOH碱激发胶凝材料流变性能进行了研究,采用 微型坍落度筒和流变仪分别从宏观和微观两个角 度测试了体系流变性,并且用水化放热速率结果 讨论了流变性能变化的潜在机理,以期为更加准 确表征碱激发粉煤灰矿粉体系流变性能提供了理 论和实验依据。

1 实 验

1.1 原材料和配合比

本研究采用的粉煤灰 (FA) 选取 F 类 I 级灰, 矿渣粉 (GGBS) 级别为 S95。它们的化学组成见表 1。 矿渣和粉煤灰的各项指标均满足 GB/T 18046-2017和 GB/T 1596-2017 规定的技术要求。碱激发 剂 (AA) 选用纯度大于 99% 的氢氧化钠溶解在水 中形成质量比分别为 4%和 8% 的溶液。为了避免 溶解放热过程对浆体的影响,将 NaOH 水溶液静 置 24 h 至室温。

表 1 粉煤灰和矿粉的化学组成/%

Table 1 Chemical compositions of fly ash and stag										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO3	Na ₂ O			
粉煤灰	51.65	30.94	5.13	5.64	0.59	0.61	0.52			
矿渣	31.54	14.68	41.16	1.19	5.91	2.16	0.43			

本研究采用的配合比见表 2。粉煤灰和矿粉的 质量比分别为 3:7,5:5 和 7:3,此外控制氢氧化 钠和矿物掺合料的比例分别为 4% 和 8%,即 NaOH 在溶液中的摩尔质量分别为 2% 和 4%。按照该质 量比分别称取粉煤灰、矿粉和 NaOH 溶液。按照 GB/T 8077-2012 的要求对浆体进行搅拌。

1.2 实验方法

1.2.1 流动性测试

碱激发粉煤灰矿渣浆体的流动度及其经时变 化通过微型坍落度筒来测量。该筒的高为 60 mm, 上部半径为 36 mm,下部半径为 60 mm。首先将 坍落度筒放置在玻璃板中间位置,用湿布润湿内 壁。待浆体充分拌和完成后,将浆体倒入坍落度 筒中,同时用手固定住筒的位置以防倒入过程中 出现滑移。静置 30 s 后,垂直提起坍落度筒使浆 体自然流淌,随后测量浆体两个互相垂直方向的 平均直径即为流动度。

表 2 碱激发材料的配合比 Table 2 Mixture proportions of alkali-activated materials

ruble 2 minitude proportions of unkun deuvated materials								
序号	FA 含量/%	GGBS 含量/%	Water to FA-GGBS	碱激发剂 含量 /%	碱激 发剂 浓度/ (mol/L)			
1	30	70	0.5	4	2			
2	50	50	0.5	4	2			
3	70	30	0.5	4	2			
4	30	70	0.5	8	4			
5	50	50	0.5	8	4			
6	70	30	0.5	8	4			

1.2.2 流变性能测试

采用 Brookfield DV3T 流变仪对浆体进行流变 性能测试,动态流变测试的制度见图 1。首先对待 测浆体施加剪切速率为 100 s⁻¹的外力作为预剪 切,持续时间为 30 s,剪切速率以阶梯的形式由 0 升至 100 s⁻¹,然后再以同样方式降至 0。得到流变 曲线后,采用上升段的流变测试点来进行拟合, 并且计算上行曲线和下行曲线所围成的触变滞后 环的面积。在本研究中,由于大多数测试点的剪 切应力和剪切速率近似服从线性增长,因此这里 均采用 Bingham 模型来进行拟合。Bingham 模型 的表达式见式 (1)^[14]:





1.2.3 水化热测试

浆体的水化放热测试采用 8 通道的 TAM 等温 量热仪进行,保持每一组测试样品的温度恒定为 20 ℃。按照各组碱激发材料的配置比,在恒温室 中静置使得材料温度均为 20 ℃,随后将碱激发剂 和粉煤灰、矿粉混合,测试 70 h 以内的水化过程 热流来表征水化反应速率。

2 结果与分析

2.1 流动度及经时变化

图 2 为不同 NaOH 含量和不同粉煤灰和矿粉 质量比的碱激发浆体在不同静置时间下的流动 度。由图可知,碱激发剂含量和粉煤灰矿粉质量 比均能够对浆体流动度产生显著影响。当FA/GGBS 比为3:7时,AA含量为4%的浆体在三个时间点 (0 min, 30 min 和 60 min 时刻)下的流动度均为六 组配合比当中处于较低,分别为114 mm,112 mm 和 105 mm。随着粉煤灰质量比的升高,初始时刻 的流动度提高显著。相同 AA 含量下粉煤灰质量 百分比由 30% 提高至 70% 后,其流动度也由 114 mm 提高至 122 mm。此外, AA 中 NaOH 摩尔质量的 提高也使得浆体流动度有所提升。当 NaOH 摩尔 质量百分比越大时(由2%增加为4%),相同粉煤 灰/矿粉质量比的浆体流动度有所提高。随着静置 时间的延长,大多数浆体的流动度均有所下降, 表现出一定的坍落度损失。然而对于粉煤灰/矿粉 为 7:3, AA 含量为 8% 的浆体, 当静置时间为 30 min 以内时,扩展度反而有所增加。但当时间 继续延长至 60 min, 扩展度显著减小。



图 2 碱激发粉煤灰矿渣浆体的流动度及其经时变化 Fig.2 Fluidity of alkali-activated FA-GGBS pastes and its time variation

2.2 流变参数

图 3 为碱激发粉煤灰矿渣浆体的剪切应力-剪 切速率曲线。由于本研究采用的是剪切速率阶梯 上升的形式,因此每一个测试应力值均为应力在 一定波动范围内的平均值。通过每一组浆体的流 变曲线可知,碱激发粉煤灰和矿渣的剪切应力和 剪切速率均近似服从线性增长。因此用 Bingham 模型来对其进行拟合具有较高的准确性。当粉煤 灰质量比较低时,浆体在相同剪切速率下的剪切 应力值较大,表明此时需要较大的剪切外力才能 使得浆体以某一恒定剪切速率流动。与此同时, AA 含量的增大则使得浆体各测试点的应力值有所 减小。



图 3 碱激发粉煤灰矿渣浆体的剪切应力-剪切速率曲线 Fig.3 Shear stress-shear rate curves of alkali-activated FA-GGBS pastes

图 4 为基于 Bingham 模型拟合计算得到的碱 激发材料的屈服应力和塑性黏度。位于图 4 左边 的为 AA 含量为粉煤灰和矿粉总质量 4% 的浆体 (此时碱激发剂中 NaOH 摩尔质量为 2%),而右边 则是 AA 含量为 8% 的浆体。当 AA 含量一定时, 随着粉煤灰质量比的增加,浆体的屈服应力和塑 性黏度均有所下降。其中当 AA 含量为 8% 时,屈 服应力下降更为显著;而当AA含量为4%时,塑 性黏度下降较明显。粉煤灰在浆体中的效应主要 包括减水润滑效应和滚珠效应[15]。研究表明,粉 煤灰颗粒通常为近似球形的颗粒,其表面光滑的 形状有利于浆体内部颗粒间的相对滑动。并且由 于粉煤灰粒径分布通常较小,并且粉煤灰表面玻 璃态物质使其不会产生吸附水,从而使得相同水 胶比下体系自由水含量更大。这两个方面导致了 在掺入较多粉煤灰后,体系的流变性能有所提 高。与此同时, AA 掺量的增加使得粉煤灰矿粉质 量比为3:7的浆体屈服应力有所增大,而对于质

量比为 5:5 和 7:3 的浆体,屈服应力则有所降低。 然而对于塑性黏度,所有配合比的浆体塑性黏度 均随 NaOH 摩尔质量的增加而减小。



图 4 碱激发粉煤灰矿渣浆体的流变参数 Fig.4 Rheological parameters of alkali-activated FA-GGBS pastes

2.3 触变滞后环

图 5、6 分别展示了典型配合比下浆体的上行 曲线和下行曲线以及 6 组浆体的触变环面积。当 粉煤灰质量比和 AA 掺量较小时,浆体表现出更 为显著的触变性,即相同剪切速率下的上行曲线 剪切应力明显大于下行曲线的应力值。这也体现 出采用滞后环法能较好地表征浆体触变性。通过 对图 6 中触变环面积进行比较可知,粉煤灰质量 比和 AA 含量的增大均使得浆体的触变性有所降 低。当 NaOH 摩尔质量为 4 mol/L 且粉煤灰质量比 由 30% 提升至 70% 时,触变环面积由 2434 Pa/s 降低至 1121 Pa/s。而当 NaOH 摩尔质量为 8 mol/L 时,触变面积则由 1867 Pa/s 下降至 696 Pa/s,此 时的下降幅度更为显著。



图 5 碱激发粉煤灰矿渣混合料的流变滞回曲线 Fig.5 Rheological hysteresis loops of alkali-activated FA-





2.4 水化热

为了进一步揭示碱激发粉煤灰矿渣胶凝体系 流变性能变化的潜在机理,采用等温量热仪对不 同配合比下浆体的水化放热速率进行了测试分 析,结果见图7,本研究的水化放热初始时刻是从 胶凝材料与碱激发剂充分混合的时间开始计算 的。通常认为,碱激发材料的水化热主要由水化 产物生成放热和离子溶剂化导致。与硅酸盐体系 相同,胶凝体系的水化放热也分为五个阶段:快 速反应期、诱导期、加速期、减速期和结束期[16]。 同时,按照水泥水化反应的理论,水化加速期主 要取决于成核控制,而减速期则主要取决于化学 反应和扩散两个过程。由图 7 中的水化放热速率 测试结果可知,粉煤灰的掺入能够使得碱激发胶 凝体系放热速率有所下降。有研究者认为,粉煤 灰的掺入使得体系中引入大量铝元素是水化放热 减小的原因[17]。粉煤灰掺入使得总体系水化放热

速率有所下降是可能导致其流动度增大的原因。 水化速率越慢,浆体内水化产物形成微结构的速 率越慢,因此浆体需要更长的时间才能够凝结硬 化。与此同时,碱含量的增加则加速了早期水化 速率,使得第二个放热峰更加显著。



图 7 典型配合比下浆体的水化放热曲线 Fig.7 Hydration heat release curve of pastes under typical mix proportions

3 结 论

(1) 当 FA/GGBS 比为 3:7 时, AA 含量为 4% 的浆体在 0 min, 30 min 和 60 min 时刻下的流动度 均为六组配合比当中处于较低,分别为 114 mm, 112 mm 和 105 mm。随着粉煤灰质量比和 NaOH 摩尔质量的升高,碱激发粉煤灰矿渣胶凝体系的 流动度均有所上升。静置时间的延长则使得各组 浆体均出现一定程度的流动度损失。

(2) 采用剪切速率阶梯形式上升和下降的方式 来测量得到浆体的剪切应力均近似表现为线性增 长,因此采用 Bingham 模型能够较好地表征各组 浆体的屈服应力和塑性黏度。与流动度变化相 同,粉煤灰质量比和 AA 含量的增大均使得浆体 流变参数有所降低,其中当 AA 含量为 8% 时,随 着粉煤灰掺量的增大,浆体屈服应力下降的程度 较为显著。当 NaOH 摩尔质量为 4 mol/L 且粉煤灰 质量比为 30% 时,触变环面积为各组配合比中的 极大值 2434 Pa/s。

(3) 粉煤灰掺量的增大使得复合浆体早期水化 速率有所减小,表现为第二个水化放热峰值有所 降低且放热峰对应的时间有所延后。这可能是除 了粉煤灰本身颗粒形貌特性以外,导致碱激发材 料流变性能提高的原因。碱激发剂含量的升高则 提高了水化放热峰值速率。

参考文献:

[1] 熊文良, 黄阳, 张丽军, 等. 稀土尾矿配料煅烧硅酸盐水泥 熟料的实验研究[J]. 矿产综合利用, 2021(5):76-80.

XIONG W L, HUANG Y, ZHANG L J, et al. Experimental study on calcination of Portland cement clinker with rare earth tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(5):76-80.

[2] 冯卡, 王馨语. 硫铁矿尾矿矿渣改良混凝土力学性质与耐 久性[J]. 矿产综合利用, 2022(3):6-11.

FENG K, WANG X Y. Research on mechanical properties and durability of concrete improved by pyrite tailings and slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(3):6-11.

[3] 邓晓阳, 裴新意, 刘自妥, 等. 粉煤灰中铵离子含量对混凝 土减水剂掺量及吸附特性影响[J]. 矿产综合利用, 2022(3): 64-69.

DENG X Y, PEI X Y, LIU Z T, et al. Effect of ammonium ion content on superplasticizer dosage and adsorption property[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(3):64-69.

[4] 阎培渝. 粉煤灰在复合胶凝材料水化过程中的作用机 理[J]. 硅酸盐学报, 2007(S1):167-171.

YAN P Y. Mechanism of fly ash's effects during hydration process of composite binder[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007(S1):167-171.

[5] 杨晓炳, 王永定, 高谦, 等. 利用脱硫灰渣和粉煤灰开发充 填胶凝材料[J]. 矿产综合利用, 2019(4):130-134.

YANG X B, WANG Y D, GAO Q, et al. Research on a new cementitious materials with desulphurization ash and fly ash[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(4):130-134.

[6] 聂铁苗, 夏淼, 刘攀攀, 等. 粉煤灰基矿物聚合材料研究进展[J]. 矿产综合利用, 2022(4):123-128.

NIE Y M, XIA M, LIU P P, et al. Research progress on fly ash based geopolymer[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(4):123-128.

[7] HOJATI M, RADLIŃSKA A. Shrinkage and strength development of alkali-activated fly ash-slag binary cements[J]. Construction and Building Materials, 2017, 150:808-816.

[8] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(10):1984-1992.

[9] SINGH B, ISHWARYA G, GUPTA M, et al. Geopolymer

concrete: a review of some recent developments[J]. Construction and Building Materials, 2015, 85:78-90.

[10] PANDA B, UNLUER C, TAN M J. Investigation of the rheology and strength of geopolymer mixtures for extrusionbased 3D printing[J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 94:307-314.

[11] PUERTAS F, VARGA C, ALONSO M M. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution[J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 53:279-288.

[12] ALBAR A, CHOUGAN M, AL-KHEETAN M J, et al. Effective extrusion-based 3D printing system design for cementitious-based materials[J]. Results in Engineering, 2020, 6:100135.

[13] LI L, LU J X, ZHANG B, et al. Rheology behavior of onepart alkali activated slag/glass powder (AASG) pastes[J]. Construction and Building Materials, 2020, 258:120381.

[14] THIEDEITZ M, DRESSLER I, KRÄNKEL T, et al. Effect

of pre-shear on agglomeration and rheological parameters of cement paste[J]. Materials, 2020, 13(9):2173.

[15] 马昆林, 冯金, 龙广成, 等. 水泥-粉煤灰浆体流变特性及 其机理研究[J]. 铁道科学与工程学报, 2017, 14(3):465-472.

MA K L, FENG J, LONG G C, et al. Rheological characteristic and its mechanism of cement-fly ash paste[J]. Journal of Railway Science and Engineering, 2017, 14(3):465-472.

[16] 阎培渝,郑峰.水泥基材料的水化动力学模型[J]. 硅酸盐学报, 2006(5):555-559.

YAN P Y, ZHENG F. Kinetics model for the hydration mechanism of cementitious materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006(5):555-559.

[17] PACHECO-TORGAL F, CASTRO-GOMES J, JALALI S. Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products[J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(7):1305-1314.

Rheological Properties of Alkali Activated Fly Ash Slag Cementitious Materials

LI Shasha¹, LI Liubei¹, WU Wei², FENG Hu³

(1.School of Civil Engineering and Architecture, Zhengzhou College of Economics and Trade, Zhengzhou 450003, Henan, China; 2.Yellow River Conservancy Technical Institute, Engineering Technology Research Center of Small Watershed Conservancy University of Henan Province, Kaifeng 475004, Henan, China;

3. Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: This is an article in the field of ceramics and composites. In order to study the early rheological properties of alkali-activated fly ash-slag cementitious system, the composite pastes with different mass ratios of fly ash (FA) to slag (GGBS) and alkaline activator content were prepared. The fluidity and rheological properties of the pastes were tested by mini-cone slump cone, Brookfield DV3T rheometer, respectively. Finally, the hydration exothermic rate of composite pastes with each ratio was tested by isothermal calorimeter. Results show that when FA/GGBS ratio is 3:7, the fluidity of paste with 4% NaOH content is the lowest. With the increase of FA mass ratio and NaOH molar mass, the fluidity of alkali-activated FA-GGBS cementitious system increased, and the yield stress and plastic viscosity decreased. The growth of FA content decreases the early hydration rate significantly, while the increase of alkali activator content remarkably increases the peak rate of hydration heat release.

Keywords: Ceramics and composites; Alkali-activated fly ash-slag cementitious materials; Fluidity; Rheological properties; Thixotropy; Hydration heat release rate