

文章编号: 1000-6524(2003)04-0449-04

高掺量粉煤灰固结材料的矿物组成及微观结构研究

刘文永¹, 付海明²

(1. 中国矿业大学北京校区, 北京 100083; 2. 北京真然绿色建材科技有限公司, 北京 100083)

摘要: 采用化学成分 X 衍射和电子显微镜分析等方法研究了高掺量粉煤灰固结材料的矿物组成及微观结构。结果表明, 其矿物组成主要是 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 和硅铝酸盐的胶凝物相, 具有较大孔径的多孔结构特征, 与水泥混凝土的矿物组成和微观结构有较大不同; 粉煤灰的掺量、养护龄期对水化产物的生成量有直接影响; 固结剂掺量大于 20% 时, 粉煤灰和固结剂全部反应形成多孔状的胶凝体水化产物。

关键词: 粉煤灰; 固结材料; 矿物组成; 微观结构; 高掺量
中图分类号: P575; P579 **文献标识码:** A

Mineral composition and microstructure of cementitious materials with high content of fly ash

LIU Wen_yong¹ and FU Hai_ming²

(1. China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. Beijing Zhenran Green Building Materials Technology Co., Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: Mineral composition and microstructure of fly ash high cementitious materials were studied by such means as chemical analysis, XRD and SEM. The results show that the mineral composition is mainly $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ and silica alumina gelled mineral. Fly ash high cementitious materials are characterized by the structure of numerous big holes. The mineral composition and microstructure of these materials are quite different from those of cement concrete. The content of fly ash and the curing time affect directly the quantity of hydrated product. When the content is above 20%, the materials entirely react with the consolidating agent and form porous solid bodies.

Key words: fly ash; cementitious materials; mineral composition; microstructure; high content

高掺量粉煤灰固结材料是一种以电厂粉煤灰为主要原料的人工材料, 粉煤灰掺量达到 80% 以上, 其抗压强度达到 10 MPa 以上, 具有强度高、耐久性能好的突出特点(刘文永等, 2001)。采用化学成分 X 衍射和电子显微镜分析等方法研究高掺量粉煤灰固结材料的组成及其微观结构, 初步解释该固结材料水化产物的类型和结构特点, 对于进一步研究和更广泛地应用高掺量粉煤灰固结材料具有十分重要的意义。

1 原材料的化学成分和矿物成分

采用化学成分 X 衍射等分析方法, 分别对北京石景山的湿排粉煤灰和粉煤灰固化剂进行分析。粉煤灰成分: SiO_2 48.71%, Al_2O_3 35.86%, CaO 3.33%, 其矿物成分主要是莫

来石($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), 含少量的石英、方解石和胶凝物相(图 1)。粉煤灰固化剂化学成分主要为 SiO_2 35.56%、 CaO 46.09%、 Al_2O_3 6.12%、 Fe_2O_3 2.06%、 MgO 5.92%, 其水化产物的物相成分主要有: $54\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 、少量石英、羟钙石和胶凝物相(图 2)。有的研究者在水泥熟料中发现与 $54\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 矿物相类似的图谱(沈威等, 1990), 其形成以及对粉煤灰的作用还有待进一步研究。

2 粉煤灰固结材料矿物组成分析

所选粉煤灰掺量要求在高掺量标准以上, 即质量分数达到 50% 以上。实验试件制备采用 5 种掺量: 试件 FC10、FC 20、FC30、FC40 和 FC50 的粉煤灰掺量分别为 90%、80%、

收稿日期: 2003-07-31; 修订日期: 2003-09-12

作者简介: 刘文永(1954-), 男, 博士, 教授级高工, 主要从事无机材料与矿业工程的教学和科研工作。

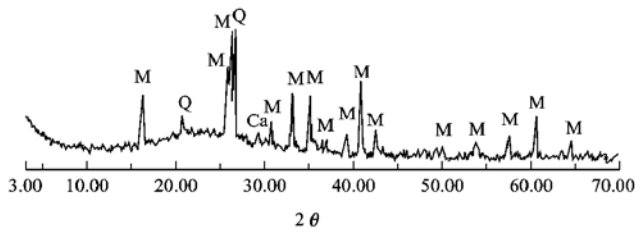


图1 粉煤灰的X射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of fly ash

M—莫来石; Q—石英; Ca—方解石
M—mullite; Q—quartz; Ca—calcite

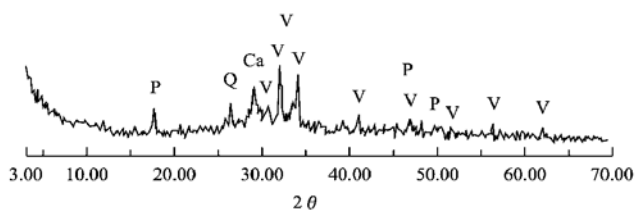


图2 固结剂净浆的X射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of consolidating agent hydrate

P—羟钙石; Q—石英; Ca—方解石; V—钙硅铝晶体
P—calcium hydroxide; Q—quartz; Ca—calcite; V—crystal with calcium, silicon and aluminum

70%、60%和50%，而相应固化剂的掺量为10%、20%、30%、40%和50%。粉煤灰与固化剂混合，加适量水搅拌均匀，半干法压制成型。制备两组试件进行养护，条件相同，一组试件养护龄期共计90 d，实验代号为OLD；另一组试件蒸汽养护7 h后自然养护3 d，实验代号为NEW，然后分别进行XRD与SEM分析。

X射线衍射分析采用日本理学Rigaku公司制造的D/Max-RC衍射仪，技术参数： $CuK\alpha_1$ ，50 kV~60 mA，连续扫描，扫描速度 $8^\circ/\text{min}$ ，狭缝 $DS=SS=1^\circ$ ， $RS=0.15\text{ mm}$ 。

把粉煤灰及其固结材料的X射线衍射图进行比较，粉煤灰以莫来石、石英、非晶态的硅铝玻璃质为主，而固结材料中的主要晶质矿物仍然是莫来石、少量石英、少量方解石和极少的长石，大量存在的是非晶质物相。从固结剂和粉煤灰的化学成分来分析，形成的非晶质物相的主要成分是硅铝酸盐的胶凝体。各种粉煤灰掺量的固结材料的衍射峰出现的位置相同，只是峰的强度有所降低，说明水化产物的种类相同，只是生成量不同，这与蒋林华(1998)研究高掺量粉煤灰混凝土水化时得到的结论一致：粉煤灰掺量主要对固结材料的水化产物的生成量有影响，对水化产物的种类影响不大。

粉煤灰固化剂的水化产物中主要物相是 $54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$ ，但在粉煤灰固结材料试样的X衍射图谱中没有发现，说明它与粉煤灰原有的矿物成分发生了水化反应，形成了新的物相。

从表1中可看出，莫来石的衍射线强度值随粉煤灰固化剂掺量的增加而降低，说明莫来石在固结材料中的含量随粉煤灰掺量的增加而增加。OLD组的莫来石衍射线强度值比NEW组的低，说明粉煤灰中的莫来石成分已参加水化反应并形成胶凝体水化产物的一部分。

表1 莫来石的X射线衍射强度(I/I_0)数值

Table 1 X-ray diffraction intensity of mullite

	FC20	FC30	FC40	FC50
OLD	732	753	625	549
NEW	859	781	650	603

高掺量粉煤灰固结材料的X射线衍射分析表明，其主要晶体矿物为莫来石，在水化反应过程中，晶体矿物在固结材料中已经形成胶凝体水化产物。胶凝体水化产物作为固结材料的主要成分，是粉煤灰固结材料宏观力学性能的基础，它的组成和特性还需要深入研究。

3 粉煤灰固结材料的微观结构分析

高掺量粉煤灰固结材料的宏观力学性能决定于两个方面：一是粉煤灰的性质、固化剂和生产工艺参数等外部因素；二是固结材料的水化产物及其微观结构等内在因素。在X射线衍射分析的基础上，笔者通过扫描电镜观察水化产物的结构和形貌，进一步探究固结材料的水化产物和固结反应机理。分析采用美国AMRAY 1820型电子显微镜，测试条件：分辨率 60 \AA ，最大放大倍数30万倍，最大加速电压30 kV。

图3中标号4为FC10的SEM电镜照片。由于粉煤灰固化剂掺量较低，虽然经过3个月的养护，仍然有大量的粉煤灰球体没有水化。与其他扫描试样相比，生成的水化产物很少，有絮状胶凝体把粉煤灰颗粒连接起来，粉煤灰颗粒之间连接并不紧密，结构极为松散，未发现柱状、棒状、针状晶体矿物存在。

标号5为FC20的SEM电镜照片。在养护龄期短的NEW组中，粉煤灰颗粒在固化剂作用下已经发生水化反应，球体的周围形成微小的晶须，晶须不断增长，连接起来把粉煤灰球体包围起来。随着水化的进行，在球体周围逐渐形成片状的胶凝体水化产物，取代了初期形成的晶体。随着龄期的延长，粉煤灰继续水化，胶凝体水化产物越来越多，把粉煤灰球体及其周围的晶体包裹起来，形成完整的包裹层。在OLD组的照片中，粉煤灰球体完全消失，能看到的是连续的多孔状的胶凝体水化产物，孔隙直径从不足 $1\text{ }\mu\text{m}$ 到几十个 μm 不等，空洞的形成主要是粉煤灰直径不一的空心球体所致。与王培铭(1997)研究的粉煤灰固结材料微观形貌相比，高掺量粉煤灰固结材料的胶凝体结构形貌有较大的不同。

标号6为FC30的SEM电镜照片。由于固结剂掺量的提高，粉煤灰水化程度提高，同龄期的试样中已经观察不到单

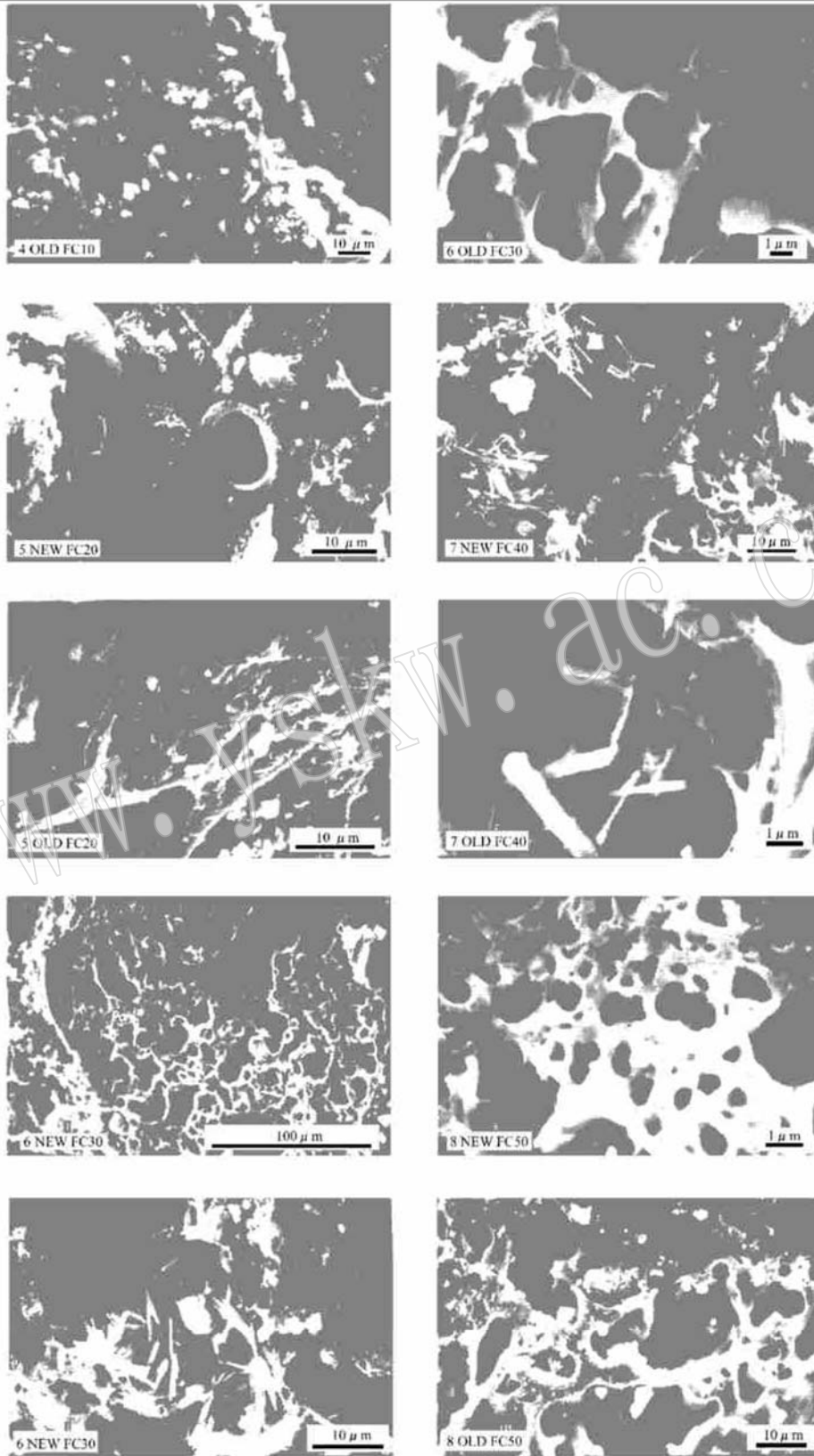


图 3 高掺量粉煤灰固结材料的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photos of cementitious materials with high content of fly ash

个粉煤灰球体的存在。从整体上看,已形成多孔状的胶凝体水化产物,孔径从不足 $1\mu\text{m}$ 到几十个 μm 不等,还可以观察到孔洞内长满了柱状、棒状的晶体。晶体的直径在 $0.7\mu\text{m}$ 左右,长度在 $10\mu\text{m}$ 以上,周围还生有片状的胶凝体。随着粉煤灰的水化,形成 OLD 组试样 6 所示的形貌:胶凝体的很多孔洞被填满,但仍然有一部分孔洞。

标号 7 为 FC40 的 SEM 电镜照片。孔洞内生长着大量柱状、棒状晶体。晶体的直径在 $0.7\mu\text{m}$ 左右,长度在 $10\mu\text{m}$ 以上。晶体的根部还生有片状的胶凝体。水化完全后,形成多孔胶凝体水化产物,孔径从不足 $1\mu\text{m}$ 到几十个 μm 不等。由于固化剂掺量较大,3 个月后,孔洞中仍然生长着棒状的晶体物相。

标号 8 为 FC50 的 SEM 电镜照片。固化剂掺量达到 50%,在较短时间内就形成与标号 6 相似的微观形貌,孔径在 $0.2\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 之间。

综上所述,高掺量粉煤灰固结材料随着固化剂掺量的增大水化速度加快,形成了多孔状的胶凝体水化产物结构。在粉煤灰颗粒周围形成片状的胶凝体,随着水化的进行,粉煤灰颗粒转变为胶凝体的组成部分。固化剂掺量达到一定程度(大于 20%)时,粉煤灰和固化剂全部反应并形成多孔状的胶凝体水化产物;孔洞中生长着柱状、针状、棒状的晶体。高掺量粉煤灰固结材料的多孔大孔结构与混凝土和粉煤灰混凝土的结构有较大不同,这种结构对材料的抗冻性的影响,用混凝土的有关抗冻理论很难解释(刘文永,2002)。

4 结 论

(1) 与混凝土比较,高掺量粉煤灰固结材料的矿物组成与结构有较大差别。高掺量粉煤灰固结材料的晶体矿物主要有莫来石、少量的石英等,大量存在的是非晶质的胶凝体水化产物。从粉煤灰和固化剂的化学成分上分析,这些胶凝体水化产物应是以硅铝为主要成分的硅铝酸盐类矿物。

(2) 粉煤灰的掺量、养护龄期对水化产物的种类影响不大,对水化产物的生成量有直接影响。

(3) 从形貌上看,固化剂掺量达到一定量(大于 20%)时,粉煤灰和固化剂全部反应形成多孔状的胶凝体水化产物,孔径从不足 $1\mu\text{m}$ 到几十个 μm 不等。孔洞中生长着柱状、针状、棒状的晶体。

References

- Jiang Linhua. 1998. Studies on hydration, microstructure and mechanism of high volume fly ash concrete[D]. Nanjing: Hehai University (in Chinese with English abstract).
- Liu Wenyong. 2002. Study on mechanical properties and firming mechanism of high content fly ash cementitious materials[D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).
- Liu Wenyong, Fu Haiming and Zhang Jintao. 2001. Research on the exploratory development of green building materials with high content of fly ash[J]. Acta Petrologica et Mineralogica 20: 500~ 503 (in Chinese with English abstract).
- Shen Wei, Huang Wenxi and Min Panrong. 1990. Technology of Cement[M]. Wuhan Industry University Press (in Chinese).
- Wang Peiming, Chen Zhiyuan and Scholz H. 1997. Characteristics of morphology of the interface between cement paste and fly ash[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 25(4): 475~ 479 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 蒋林华. 1998. 高掺量粉煤灰混凝土的水化、微观结构和机理研究[D]. 南京: 河海大学.
- 刘文永. 2002. 高掺量粉煤灰固结材料力学性能及其机理研究[D]. 北京: 北京科技大学.
- 刘文永, 付海明, 张金涛. 2001. 高掺量粉煤灰绿色建筑材料的应用[J]. 岩石矿物学杂志, 20(4): 500~ 503.
- 沈威, 黄文熙, 闵盘荣. 1990. 水泥工艺学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社.
- 王培铭, 陈志源, Scholz H. 1997. 粉煤灰与水泥浆体界面的形貌特征[J]. 硅酸盐学报, 25(4): 475~ 479.