

羟基乙叉二膦酸四钠对碱激发矿渣复合材料的新拌及硬化性能影响

龙武剑^{1,2,3}, 张轩翰^{1,2,3}, 吴卓锐^{1,2,3}, 王晨宇^{1,2,3}, 董必钦^{1,2,3}, 韦经杰^{1,3,4}

(1. 深圳大学广东省滨海土木工程耐久性重点实验室, 中国 广东 深圳 518060; 2. 深圳大学滨海城市韧性基础设施教育部重点实验室, 中国 广东 深圳 518060; 3. 深圳大学土木与交通工程学院, 中国 广东 深圳 518060; 4. 密苏里科技大学土木建筑和环境工程学院, 美国 密苏里州罗拉 65409)

摘 要: 研究了羟基乙叉二膦酸四钠(HEDP.Na₄)对碱激发矿渣复合材料(AASM)的新拌性能以及硬化性能的影响。结果表明: 与空白对照组相比, 掺入 HEDP.Na₄ 可延迟 AASM 浆体的初凝和终凝时间, 最大分别延迟了 43.8%和 25.0%; 与空白对照组相比, AASM 浆体的微型坍落扩展度最大增加了 20%, 并且其屈服应力从 57.2 Pa 下降到 26.6 Pa。另外, 掺入 HEDP.Na₄ 的 AASM 基体在 3 d 龄期的抗压及抗弯强度均有所下降, 而 AASM 的抗压和抗弯强度在 28 d 龄期分别提升了 15.0%和 11.6%。HEDP.Na₄ 可降低 AASM 的早期水化热, 细化 AASM 的孔径和降低基体的总孔隙率。综合可知, HEDP.Na₄ 有效改善了 AASM 早期工作性能, 且对后期硬化性能也有一定提升。因此, 本研究可为 AASM 在建筑工程中的应用提供一定的指导方向。

关键词: 碱激发; 矿渣复合材料; 流变性能; 力学性能; 显微结构

中图分类号: TU528.31 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2230-09

网络出版时间: 2022-07-04



Effect of Tetrasodium Hydroxyethylidene Diphosphonate on Fresh and Hardening Properties of Alkali-Activated Slag Materials

LONG Wujian^{1,2,3}, ZHANG Xuanhan^{1,2,3}, WU Zhuorui^{1,2,3}, WANG Chenyu^{1,2,3}, DONG Biqin^{1,2,3}, WEI Jingjie^{1,3,4}

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Durability for Marine Civil Engineering, Shenzhen 518060, Guangdong, China; 2. Key Lab of Coastal Urban Resilient Infrastructure, MOE, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China; 3. College of Civil and Transportation Engineering Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China; 4. Department of Civil, Architectural, and Environmental Engineering, Missouri University of Science and Technology, Rolla, MO 65409, USA)

Abstract: The effect of tetrasodium hydroxyethylidene diphosphonate (HEDP.Na₄) on the fresh and hardening properties of alkali-activated slag materials (AASM) was investigated. Compared with the control group, the initial and final setting time of AASM made with HEDP.Na₄ are delayed by 43.8% and 25.0%, respectively. The mini slump of AASM with HEDP.Na₄ is increased by 15% and its yield stress is decreased from 57.2 Pa to 26.6 Pa, as compared with AASM without HEDP.Na₄. In addition, the compressive and flexural strengths at 3 days of AASM with HEDP.Na₄ are reduced, but those at 28 days are increased by 15% and 11.6%, compared with AASM without HEDP.Na₄. HEDP.Na₄ can reduce the early hydration heat, modify the pore structure, and reduce the total porosity of AASM matrix. Comprehensively, HEDP.Na₄ effectively improves the early working performance of AASM and the later hardening performance slightly. This research can provide a guidance for the application of AASM in construction engineering.

Keywords: alkali-activated; slag composites; rheology properties; mechanical properties; microstructure

目前, 普通硅酸盐混凝土(OPC)因其成本低、易浇筑、力学性能高、耐久性好、耐高温等优点成

为世界上使用最广泛的建筑材料^[1-2]。然而, 它仍然面临着一个主要挑战, 即水泥生产过程中排放大

收稿日期: 2021-09-02。 修订日期: 2021-09-17。

基金项目: 国家自然科学基金-山东联合基金(U2006223); 深圳市科技计划项目(JCYJ20190808151011502)。

第一作者: 龙武剑(1977—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-09-02. Revised date: 2021-09-17.

First author: LONG Wujian (1977—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: longwj@szu.edu.cn

量的温室气体,其占全球温室气体排放的 5%~7%,并且消耗 5% 世界总能耗^[3]。普通水泥基复合材料的继续使用会导致地球气温显著变暖并制约了混凝土材料的可持续发展^[4]。碱激发矿渣复合材料(AASM)是一类很有发展前景的绿色环保复合材料,可通过强碱性溶液(氢氧化钠,硅酸钠)和铝硅酸盐之间的化学反应合成。与 OPC 相比, AASM 可减少 50%~80% 的 CO₂ 排放和 60% 的能源消耗^[5]。此外,据相关文献报道^[6-7], AASM 比 OPC 具有更好的力学和耐久性能。然而, AASM 在激发矿渣过程存在的主要问题是 AASM 的凝结时间较短导致其工作性能和流变性能通常会在几分钟内丧失(典型水/胶比约为 0.40~0.45)。这主要因为 AASM 在早期会发生急剧的聚合反应。这种不受控制的聚合反应是由于矿渣中的 Ca²⁺ 与孔隙溶液中的硅酸盐离子快速结合而形成初始的 C-S-H,并最终加速 AASM 的硬化^[5,8]。

为了促进 AASM 更好的应用,当前研究人员对碱激发复合材料的快速凝结以及工作性能展开了大量研究。例如,将应用于 OPC 系统中的抑制剂如羧酸盐和碳水化合物来延缓 AASM 中的水化产物的生长以延长凝结时间^[9-11]。然而,抑制 AASM 系统中水化产物的生成似乎较 OPC 更困难,尤其是硅酸盐活化系统^[12]。此外,不同类型的减水剂(SPs)也被广泛用来改善 AASM 的工作性能。根据先前的研究^[13-14],虽然木质素磺酸盐(LS)和萘基(N)SPs 在 AASM 中比聚羧酸减水剂(PCEs)更有效,但是效果仍然不理想。这主要是因为 AASM 的高 pH 值和高离子强度会降低其高分子化合物的稳定性。此外,不同的电荷特性会影响 SPs 的吸附,带负电的 SPs 主要吸附在带正电的 C₃A 和早期水化产物 Aft 表面以分散水泥颗粒。然而,矿渣在高碱性溶液中带更多负电荷,这可能会显著降低 SPS 的吸附^[15-16]。因此,当前应用于普通水泥基复合材料中的外加剂并不能有效解决 AASM 的快速凝结及工作性能等问题。

羟基乙叉二膦酸四钠(HEDP.Na₄)是 HEDP 的钠盐,在轻纺工业中还可作为金属和非金属的清洗剂,以及在不电镀中作为螯合剂。此外, HEDP.Na₄ 是优异的碳酸钙垢的抑制剂,广泛应用于电力、化工、冶金、化肥等工业循环冷却水系统^[17]。如前所述, AASM 中的聚合反应是由于矿渣中的 Ca²⁺ 与孔隙溶液中的硅酸盐离子快速结合并最终加速了 AASM 的硬化。因此,若将 HEDP.Na₄ 引入 AASM 体系中,使其与矿渣中 Ca²⁺ 生成稳定的络合物覆盖在矿渣表面,可能会有效抑制水化产物的生成并延缓 AASM 的凝结时间,最终改善其工作性能。然而,当前关于 HEDP.Na₄ 对 AASM 中新拌性能以及硬化性能的研究相对有限。

本研究中 AASM 是由水玻璃和氢氧化钠为激发剂、粒化高炉矿渣为激发材料组成。将不同掺量的 HEDP.Na₄ (0, 0.3%, 0.6%)引入 AASM 系统中,并对 AASM 的早期新拌性能和硬化后强度进行研究,最终结合微观、物相技术等手段揭示其对 AASM 系统的作用机理。该研究可为今后改善 AASM 的早期工作性能,提高其硬化性能提供一定的指导方向,并为促进 AASM 在建筑工程中的应用奠定一定的基础。

1 实验

1.1 材料

表 1 为磨碎的粒状高炉矿渣(GGBFS)的化学组成,其中 CaO 含量约为 39.81%,比表面积约为 431 kg/m²。表 2 为细骨料的物理性能,天然河砂的最大粒径为 1.25 mm,细度模量为 3.0。此外,本研究选用钢纤维的直径为 0.2 mm,长度为 13 mm,拉伸强度约为 2 790 MPa。拌合用水采用普通自来水。碱激发剂由固体氢氧化钠(纯度 96%)和硅酸钠溶液(SS, SiO₂/Na₂O 摩尔比=3.34,含水量=62.3%)组成。HEDP.Na₄ 是一种可溶于水的白色粉末,其物理性质见表 3。

表 1 粒化高炉矿渣的化学成分

Table 1 Chemical compositions of ground granulated blast-furnance slag (GGBFS)

w/%

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	LOI
39.81	32.86	16.53	6.89	0.02	0.54	0.34	0.44	1.24	0.18	1.10

w is mass fraction.

表 2 河砂的物理性能

Table 2 Physical characteristics of river sand

Apparent density/(kg·m ⁻³)	Bulk density/(kg·m ⁻³)	Compact density/(kg·m ⁻³)	Void fraction w/%	Specific gravity	Water absorption/%
2 631	1 492	1 581	39	2.65	0.54

表 3 HEDP.Na4 的物理性能

Table 3 Physical characteristics of HEDP.Na4

Morphology	HEDP content/%	Purity/%	Density/(g·m ⁻³)	pH value
White powder	≥65.0	≥90.0	1.26–1.36	11.0–12.0

1.2 试件制备与测试

AASM 的配合比例见表 4。HEDP.Na4 用于调控 AASM 的新拌性能。为了保证砂浆的和易性,本研究中水胶比(W/B, Water/Binder)为 0.45。将 NaOH 溶解在水中,然后与水玻璃混合以达到所需的钠摩尔比为 1.2。然后使用江苏无锡建仪公司生产的高速剪切水泥胶砂搅拌机(型号: NA-160A)对混合物(GGBFS、沙子)进行混合。然后将激发剂加入混合物中并缓慢搅拌 1 min。最后,胶凝材料质量的 0.3%和 0.6%的 HEDP.Na4 粉末加入搅拌锅中混合,然后分别在低速和高速搅拌各 2 min。将胶凝材料和砂低速混合 2 min; 然后加入水和减水剂 PCE 混合 4 min (包括低速 3 min 和高速 1 min); 最

后,缓慢加入钢纤维,低速混合 2 min。搅拌均匀后,进行坍落扩展度测试,最后将 AASM 混合物分别浇筑到 40 mm×40 mm×160 mm、10 mm×10 mm×10 mm 的定制立方体模具中。将 AASM 在标准养护室(20 ℃,相对湿度>95%)中放置 24 h,然后脱模并养护至 28 d。分别用于抗折和抗压强度测试(YZH-300.10 型)、扫描电子显微镜测试(美国 Quantan TM 250 FEG),XRD 光谱扫描等测试。

使用微型坍落度圆锥筒测试了 AASM 样品的流动性,其中坍落度圆锥筒的顶部和底部内径分别为 36 mm 和 60 mm,高度为 60 mm。使用 MTS 测试仪以 2 mm/min 的位移速率、2.4 kN/s 的加载速率评估了 AASM 样品的抗压和抗折强度。

表 4 AASM 配合比设计

Table 4 Mix proportions of AASM mixtures

Sample No.	Mix proportion/(kg·m ⁻³)					Volume fraction of SF/%	w (HEDP.Na4)/%
	GGBFS	Sand	NaOH	SS	Extra water		
1	820.3	1230.5	23.8	99.3	307.3	1	0
2	820.3	1230.5	23.8	99.3	307.3	1	0.3
3	820.3	1230.5	23.8	99.3	307.3	1	0.6

Note: SF=Steel fiber, SS=Silicate sodium.

使用法国 Lamy Rheology Instruments 公司设计的 RM100 流变设备,测试 AASM 的流变性能。其流变实验的测试程序如图 1 所示。在最初的 25 s 内,新拌 AASM 的浆体材料以 30 r/s 的速度进行预剪切以保证其均匀性,然后在 50 s 内,连续速度从 30 s⁻¹降低到 0 进行剪切浆体。

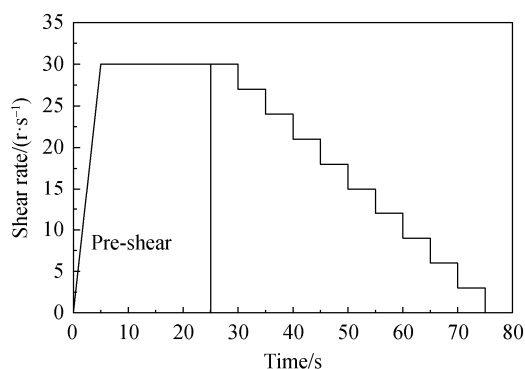


图 1 流变测试程序

Fig. 1 Rheology testing protocol

2 结果与讨论

2.1 微型坍落扩展度测试

含不同 HEDP.Na4 掺量的 AASM 浆体的坍落扩展度测试结果如图 2 所示。含 0.3%, 0.6% HEDP.Na4 的 AASM 坍落扩展度分别为 240 mm 和

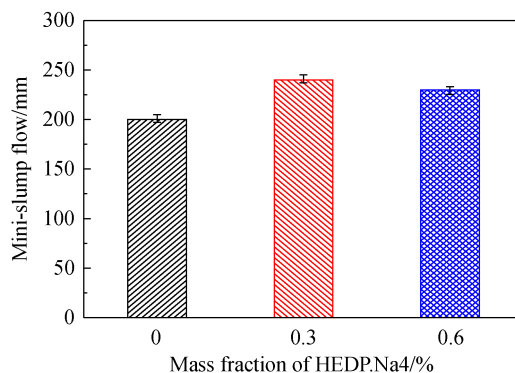


图 2 微型坍落扩展度

Fig. 2 Mini-slump flow

230 mm。与对照组相比(AASM-0% HEDP.Na4), 含 0.3%、0.6% 的 HEDP.Na4 的 AASM 的坍落扩展度分别增加了 20% 和 15%。因此, 采用外掺 HEDP.Na4 可在一定程度提升 AASM 复合材料的流动性能。如图 3 所示, 该结果主要是由于 HEDP.Na4 聚合物溶解于水溶液后可分解为 HEDP^{4-} 和 4 个 Na^+ , 其中带负电荷的 HEDP^{4-} 可以与矿渣中溶解的 2 个

Ca^{2+} 迅速结合, 并形成 $\text{HEDP} \cdot \text{Ca}_2$ 的稳定的络合物。这种稳定络合物可在矿渣表面形成一层稳定的保护膜, 抑制碱激发剂进一步和矿渣中溶解的 Ca^{2+} 离子反应, 降低碱激发聚合反应速率, 最终可在早期延缓水化产物的生成, 间接提高 AASM 的流动扩展度。这与 Ramachandran 等^[18]的研究结果一致。

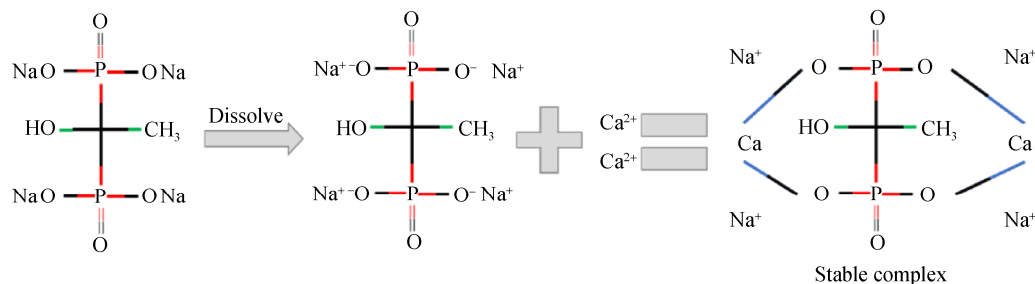


图 3 HEDP.Na4 延长 AASM 工作性能的反应机理

Fig. 3 Enhanced mechanism of HEDP.Na4 prolonging slump flow of AASM

2.2 AASM 的硬化时间

图 4 显示了含不同 HEDP.Na4 掺量的 AASM 初凝和终凝的测试结果。结果表明: 不含 HEDP.Na4 的 AASM 的初凝和终凝时间分别为 30 min 和 60 min, 而含 0.3%、0.6% HEDP.Na4 的 AASM 初凝和终凝时间分别为 45 min 和 50 min, 100 min 和 95 min。由此可知, 含有 0.3%、0.6% HEDP.Na4 的混合物的初凝和终凝时间比不含 HEDP.Na4 的 AASM 浆体显示更高的值。随着 HEDP.Na4 用量从 0% 增加到 0.3%, AASM 混合物的初凝和终凝时间分别延迟了 43.8% 和 42.0%。此外, 与未掺 HEDP.Na4 的 AASM 浆体相比, 含 0.6% HEDP.Na4 的 AASM 混合物的初凝和终凝时间分别增加了 25% 和 17%。此结果和 AASM 的坍落扩展度结果的趋势接近。即初凝时间的延长可提高新拌 AASM 浆体的坍落扩展度。这与 Sasaki 等^[19]研究结果相一致。此结果也进一步验证了 HEDP.Na4 混合物对新拌 AASM 浆体的早期性能显示出的积极作用。

2.3 AASM 的流变性能

浆体的流变性能可由浆体的屈服应力和塑性黏度两个参数来表征。屈服应力是指浆体的临界剪切应力值, 它描述了浆体能像液体一样流动所需的最小剪切应力值。AASM 浆体中的微观结构在像液体一样流动之前就存在分子间作用力, 即称为屈服应力。在静止状态下, 由分子间作用力和絮凝作用引起的未受干扰的微观结构, 如 C-A-S-H 凝胶, 会导致浆体显示更高的屈服应力, 这被定义为静态

屈服应力。当 AASM 浆体开始流动时, 其内部的微观结构, 如絮凝结构, C-A-S-H 结构被破坏, 产生较低的剪切应力, 这种剪切应力被定义为动态屈服应力。此外, 塑性黏度则表示抵抗浆体变形的能力。

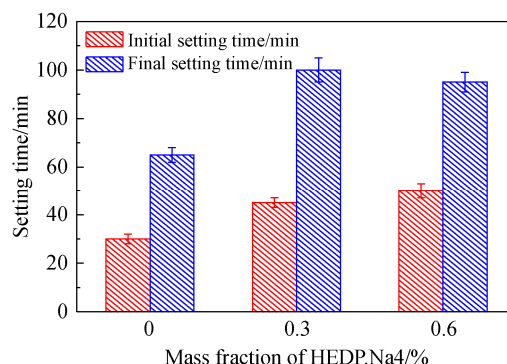


图 4 初凝和终凝时间测试结果

Fig. 4 Testing results of initial and final setting time

图 5 显示了含不同 HEDP.Na4 掺量的 AASM 浆体的剪切应力和剪切速率关系。由图 5 可见, AASM 浆体的剪切应力和剪切速率符合 Bingham 线性模型^[20]。AASM 浆体的屈服应力和塑性黏度的计算可基于 Bingham 模型方程: $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}$, 其中: τ 为剪切应力; τ_0 为屈服应力; K 为塑性黏度; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率。计算结果如图 6 所示, HEDP.Na4 的掺入对所有 AASM 混合物的塑性黏度影响基本可忽略不计, 所有 AASM 的塑性黏度范围约为 $(6 \pm 0.5) \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。由此可知, 当 AASM 浆体收到外部

剪切应力时, 其抵抗变形的能力保持不变, 不受 HEDP.Na4 的掺入影响。然而, HEDP.Na4 对 AASM 混合物的静态屈服应力影响十分显著。随着 HEDP.Na4 的掺入, AASM 浆体的屈服应力从 57.2 Pa 下降到 26.6 Pa、31.5 Pa。各组间屈服应力的变化与浆体的微型坍落扩展度值的变化基本保持一致^[21–22]。由研究文献^[19–22]可知, 当 AASM 浆体中早期的水化产物的生成受到影响时, 其流变性能将会受到显著的影响。由图 6 可以看出, 添加了 HEDP.Na4 的 AASM 浆体的静态屈服应力显著下降, 这归因于 HEDP.Na4 与体系中的 Ca^{2+} 迅速形成 HEDP.Ca2 络合物, 抑制了早期水化产物的形成, 因此降低了其静态屈服应力。由于早期水化产物的生成情况与浆体凝结硬化时间息息相关, 因此 HEDP.Na4 对于 AASM 浆体早期水化产物的抑制也会导致 AASM 浆体硬化时间的延长^[23–25]。此结论亦与 2.6 小节的水化热结论相互印证。

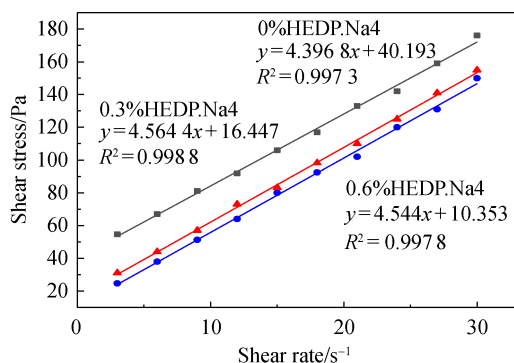


图 5 含 HEDP.Na4 浆体的剪切应力和剪切速率的关系

Fig. 5 Relationship of shear stress and shear rate in paste incorporated with HEDP.Na4

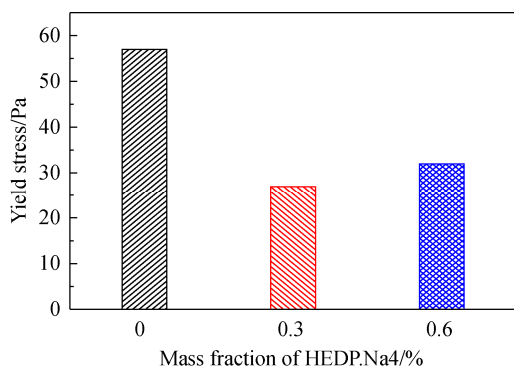


图 6 外掺 HEDP.Na4 的 AASM 的屈服应力

Fig. 6 Yield stress of AASM incorporated with HEDP.Na4

2.4 AASM 的力学性能

2.4.1 抗压性能 含 0%, 0.3%, 0.6% HEDP.4Na

掺量制备的 AASM 样品在 3 d、7 d 和 28 d 时的抗压强度结果如图 7 所示。当 AASM 样品在早期 3 d 龄期时, 随着 HEDP.Na4 含量从 0 增加到 0.6%, AASM 试件的抗压强度逐渐下降。根据 Kiiashko 等人^[24]所做的类似的 HEDP.Na4 对碱激发材料水化进程的研究可知, HEDP.Na4 的添加会降低 AASM 浆体早期抗压强度, 并且在添加了 HEDP.Na4 的 AASM 浆体在最早期的水化过程中, 检测不到含有 Ca^{2+} 的结晶物质, 这主要归因于早期水化过程中, HEDP.Na4 会迅速结合 Ca^{2+} 形成络合物, 抑制了早期水化产物的生成, 并且随着水化时间延长, 也会一定程度的抑制水滑石, 方解石以及其它无定形结晶钙相的生成。因此, 结合图 7 中的抗压数据可知, 在水化早期, HEDP.Na4 抑制了 AASM 聚合反应, 降低 AASM 基体内部中含钙结晶相的生成, 最终降低了基体的早期抗压强度。

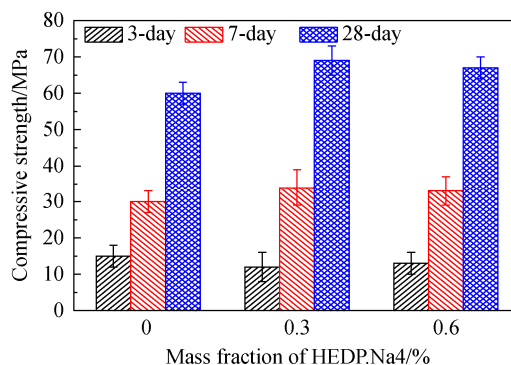


图 7 AASM 的 3、7、28 d 抗压性能

Fig. 7 Compressive strength of AASM at 3, 7 d and 28 d

然而, 外掺 HEDP.Na4 的 AASM 试样在 7 d 和 28 d 的抗压强度反而高于未掺 HEDP.Na4 的 AASM 试件。对比基准组, 掺入 HEDP.Na4 的 AASM 抗压强度在 7 d 和 28 d 分别最大增长了 12.0% 和 15.0%。HEDP.Na4 制备的 AASM 试件后期抗压强度的增长可归因于 2 个方面, 一方面, HEDP.Na4 化合物随着时间的增长而逐渐被矿渣中溶解的 Ca^{2+} 离子消耗。当 HEDP.Na4 中 HEDP^{4-} 被完全消耗后, 其对于 AASM 水化反应的抑制作用减弱。另一方面, 对比未掺 HEDP 的 AASM 试件, 由于激发剂和矿渣在早期发生剧烈的化学反应, 使得矿渣表面被迅速覆盖一层水化产物, 最终导致激发剂在后期并不能有效进入基体内部, 使得后期的 C-A-S-H 等水化产物的生成基本比较困难。这也解释 AASM 后期强度增长变化基本不大。然而,

由于 HEDP.Na4 抑制 AASM 的早期水化反应, 导致浆体中矿渣表面的水化产物并不是十分致密, 这为后期激发剂能进一步激发矿渣提供一定的通道, 导致基体内部 C-A-S-H 在后期可进一步生长, HEDP.Na4 制备的 AASM 混合物在 7 d 和 28 d 时表现出较高的水化程度, 从而产生更多的水化产物以充分填充渣粒之间的空隙^[26]。HEDP.Na4 制备的 AASM 试件在 7 d 和 28 d 时表现出更高的水化程度, 从而产生更多的水化产物以充分填充渣粒之间的空隙^[24]。此结果也和 MIP 测试结果相互印证, 即由 HEDP.Na4 制成的 AASM 基体比不含 HEDP.Na4 的 AASM 基体孔隙率更低, 基体更为致密。最终, 掺 HEDP.Na4 的 AASM 基体在宏观上表现为抗压强度提高。

2.4.2 抗弯性能 图 8 比较了不同 HEDP.Na4 含量(0、0.3、0.6%)制成的 AASM 基体在 3d、7 d 和 28 d 时的抗弯强度。AASM 试件抗弯强度与抗压强度保持相同的趋势。AASM 样品在早期 3 d 龄期时, 随着 HEDP.Na4 含量从 0 增加到 0.6%, AASM 试件的抗弯强度逐渐下降, 掺入 0.3% 和 0.6% HEDP.Na4 时强度分别下降了 30.0%和 29.0%。这主要是由于 HEDP.Na4 在早期抑制了硅酸盐与矿渣的水化反应, 降低 AASM 基体内部 C-A-S-H 等水化产物生产, 最终降低了基体与纤维之间的界面黏结强度。最终导致 AASM 试件早期的抗弯强度下降。然而, 含 0.3% 和 0.6% HEDP.Na4 的 AASM 试件在 7 d 和 28 d 的抗弯强度略微增加了 11.7%和 10.3%, 12.6%和 11.6%。这主要是 AASM 在 7 d 和 28 d 时产生更多的 C-A-S-H 水化产物提高了基体的强度, 同时更多的水化产物可充分填充纤维和 AASM 的基体界面之间的空隙, 提高了黏结强度。最终提高了 AASM 试件的抗弯强度。

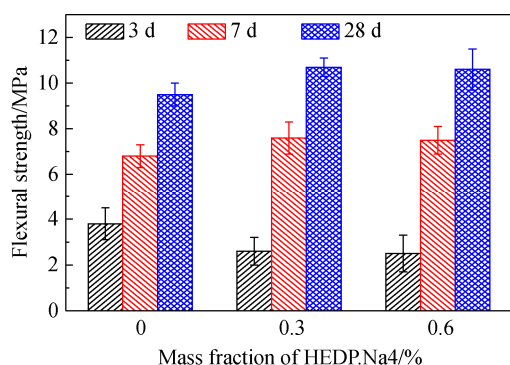


图 8 ASM 的 3、7、28 d 抗弯性能

Fig. 8 Flexural strength of AASM at 3 d, 7 d and 28 d

2.5 XRD 分析

含 0%, 0.3%, 0.6% HEDP.4Na 掺量的 AASM 混合物在 3 d 龄期的 XRD 谱如图 9 所示。由 XRD 谱可见, 所有 AASM 样品的峰都出现相同的位置, 这表明外掺 HEDP.Na4 并不会改变 AASM 样品中水化产物的结晶类型。然而, 23°和 29°附近的主扩散峰的强度差异表明早期由 HEDP.Na4 制备 AASM 样品的水滑石和 C-A-S-H 结晶度较弱。此结果可侧面佐证外掺 HEDP.Na4 的 AASM 在 3 d 基体强度低于未掺 HEDP.Na4 的样品。XRD 峰强度差异主要归因于 Ca^{2+} 与 HEDP.Na4 螯合, 然后螯合物 HEDP.Ca2 会沉淀在水化产物和矿渣表面, 而这些沉淀降低了水化产物晶核和矿渣的表面能, 从而进一步抑制了碱激发矿渣水化反应^[27]。此外, AASM 样品在制备过程中碳化产生的方解石似乎沉淀较慢, 这与 C-A-S-H 的结晶度差也相吻合。因此, HEDP.Na4 对碱激发矿渣水化的抑制归因于其对矿渣颗粒的吸附和钙螯合效应^[26]。

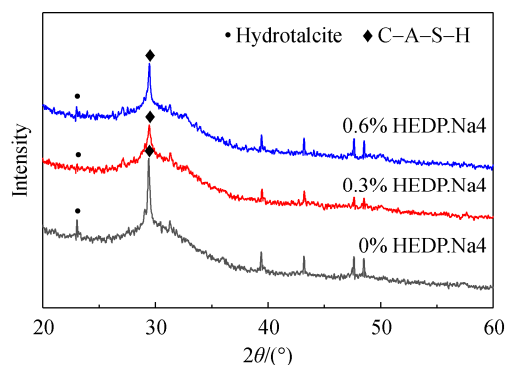


图 9 3 d AASM 的 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of AASM at 3 d

2.6 水化热分析

AASM 的水化过程一般可分为以下几个阶段: 快速放热阶段、低放热阶段的休眠阶段、水化加速阶段、水化减速阶段和稳定阶段”^[28]。图 10 为不同 HEDP.Na4 掺量对 AASM 的前 72 h 的水化热的影响。对比不含 HEDP.Na4 的 AASM 浆体在 1.8 h 结束, 而含 0.3%, 0.6% HEDP.Na4 的 AASM 的休眠期分别在 15.0 h 和 8.5 h 结束。由此可知, HEDP.Na4 的掺入可延长 AASM 浆体的休眠期。根据 Jiang 等^[29]的调查, AASM 聚合反应的第 1 个峰与矿渣颗粒的表面离子的溶解速率和离子与铝相反应速率有关。HEDP.Na4 与矿渣颗粒表面溶解的 Ca^{2+} 反应, 形成稳定络合物并吸附在矿渣颗粒表面, 最后抑制了矿渣颗粒表面的离子溶解, 与碱激

发溶液之间的相互作用, 延长了 Ca^{2+} 浸出所需的时间^[30]。这也从侧面验证了 HEDP.Na4 抑制 AASM 浆体的水化速率, 以及含 HEDP.Na4 的 AASM 早期工作性能优于不含 HEDP.Na4 的 AASM。

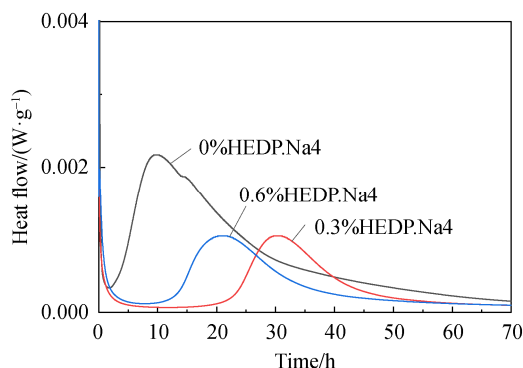


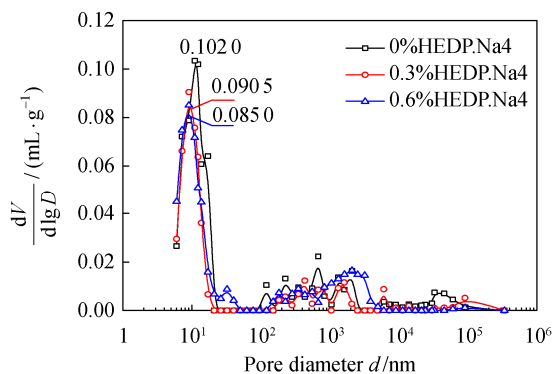
图 10 AASM 的水化热
Fig. 10 Heat of hydration for AASM

此外, 不含 HEDP.Na4 的 AASM 的水化热主峰时间为 10 h, 而含 0.3%, 0.6% HEDP.Na4 的 AASM 的水化热主峰时间分别为 20 h 和 30 h。结果表明, 对比未加 HEDP.Na4 的 AASM, 在 AASM 混合物中加入 HEDP.Na4 后, AASM 浆体的水化进程被明显延迟了 100% 和 200%, 并明显降低了 AASM 水化反应的主峰值。由此可知, HEDP.Na4 的掺入明显降低和延缓 AASM 水化加速阶段的放热峰值。此结果归因于 HEDP.Ca2 的沉淀延迟了 AASM 浆体中 C-A-S-H 凝胶的形成, 抑制了水化反应的放热^[31]。此外, 由于 AASM 的放热主峰主要与初始 C-A-S-H 凝胶的形成有关^[29], HEDP.Na4 降低放热主峰, 延迟早期水化产物的生成。因此, 外掺 HEDP.Na4 可导致 AASM 样品早期强度损失 (< 48~72 h)。此结果与 AASM 的 3 天抗压强度相互印证, 即含 HEDP.Na4 的 AASM 样品抗压强度低于不含 HEDP.Na4 的 AASM 抗压强度。

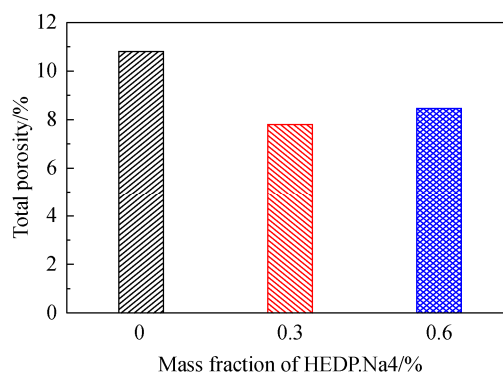
2.7 MIP 结果分析

混凝土的静态力学性能受混凝土基体内部孔隙微观结构的影响。AASM 基体 28 d 的孔隙率及临界孔径(最可几孔径)随 HEDP.Na4 掺量变化的情况如图 11 所示。通常, 混合物的孔径分为 4 类: 凝胶微孔(<10 nm)、中孔(10~50 nm)、毛细孔(50~5 000 nm)和大孔(>5 000 nm)^[32]。从图 11a 可以看出, 与对照组相比(0.102 0 nm), 掺有 0.3%, 0.6% HEDP.Na4 的 AASM 基体的临界孔径要略微降低, 分别降低至 0.090 5 nm, 0.085 0 nm。这主要是因

为由于 HEDP.Na4 抑制 AASM 的早期水化反应, 导致浆体中矿渣表面的水化产物并不是十分致密, 为后期激发剂能进一步激发矿渣提供一定的通道, 导致基体内部 C-A-S-H 在后期可进一步生长, 从而产生更多的水化产物以充分填充矿渣颗粒之间的空隙, 可以进一步细化孔径。



(a) Critical pore diameter



(b) Total porosity of AASM

图 11 AASM 样品的孔结构分析
Fig. 11 Pore structure analysis of AASM

此外, 由图 11b 可见, 对照组 AASM 样品的孔隙率为 10.8%。当 HEDP.Na4 的掺量为 0.3% 和 0.6% 时, AASM 基体的孔隙率降低至 7.8% 和 8.4%, 不同掺量的 HEDP 分别使 AASM 总孔隙率降低了 27.9% 和 21.6%。其结果表明 HEDP.Na4 的掺入可以降低 AASM 基体的孔隙率, 同时这也印证了 HEDP 提高了 AASM 基体的力学强度的试验结果。与不含 HEDP.Na4 的 AASM 混合物相比, 含有 0.3% HEDP.Na4 以及 0.6% HEDP.Na4 的 AASM 浆体孔隙率较低的原因是加入 HEDP.Na4 提高了 AASM 混合物在 28 d 时的水化程度, 使得 AASM 基体更加致密。此结果与抗压强度结果可以互相验证。添加了 HEDP.Na4 的 AASM 浆体的后期水化产物的平均尺寸较空白对照组的尺寸要小, 以至于可

以填充颗粒之间的微孔, 因此添加了 HEDP.Na4 的 AASM 浆体的孔隙率会大幅度降低^[24, 33]。由 Kiiashko 等^[24]的研究结果可知, HEDP.Na4 的添加导致 AASM 基体水化产物平均尺寸变小的情况也一定程度改善其流变性能。这与流变性能测试结果相符合。

3 结论

1) 与对照组相比, 含 0.3% 和 0.6% 的 HEDP.Na4 的 AASM 的初凝和终凝时间分别延迟了 43.8% 和 42%、25% 和 17%, 并且其相应的坍落扩展度分别增加了 20% 和 15%。这主要归因于 HEDP.Na4 降低碱激发矿渣的聚合反应速率, 延缓 AASM 中早期水化产物的生成, 提高 AASM 的流动扩展度。

2) HEDP.Na4 对 AASM 混合物的静态屈服应力影响十分显著, 掺入了 0.3% 以及 0.6% HEDP.Na4 的 AASM 浆体的屈服应力从 57.2 Pa 下降到 26.6、31.5 Pa。这归因于 HEDP.Na4 对于 AASM 水化反应的抑制作用, 延长 AASM 浆体的凝结硬化时间, 从而推迟了屈服应力的快速增长。

3) AASM 混合物中加入 0.3% 和 0.6% HEDP.Na4 后, AASM 浆体的水化进程被明显延迟了 100% 和 200%。这主要由于 HEDP.Ca2 的沉淀延迟了 AASM 浆体中 C-A-S-H 凝胶的形成, 抑制了水化反应的放热。HEDP.Na4 的掺入明显降低和延缓 AASM 水化加速阶段的放热峰值, 且 HEDP Na4 有效的改善了碱激发材料由于早期放热量大而快速凝结的现象。

4) AASM 样品随着 HEDP.Na4 含量从 0 增加到 0.6%, AASM 试件在 3 d 龄期时, 其抗压和抗弯强度逐渐下降。然而掺入 HEDP.Na4 的 AASM 抗压和抗弯强度在 7 d 以及 28 d 龄期时, 最大增长了 15.0% 和 11.6%。早期强度的下降主要归因于 HEDP.Na4 对 AASM 水化反应的抑制作用, 后期的增长主要是因为早期水化产物不致密, 激发剂后期能进一步激发矿渣, 生成更多水化产物填充颗粒空隙。

5) XRD 谱表明添加了 HEDP.Na4 的 AASM 基体水滑石和 C-A-S-H 结晶度较弱, 这与基体早期强度受 HEDP.Na4 抑制导致下降相吻合。另外, MIP 结果表明 HEDP.Na4 可以优化 AASM 基体的孔径, 掺入 0.3% 和 0.6% 的 HEDP.Na4 可以使 AASM 总孔隙率降低 27.9% 和 21.6%。

参考文献:

- [1] FLAGA K. Advances in materials applied in civil engineering[J]. J Mater Process Technol, 2000, 106(1-3): 173-83.
- [2] GAO X, LI H, ZHAO Y, et al. Application of ordinary portland cement to massive concrete[J]. Bridge Constr, 2004(4): 77-79.
- [3] ANDREW R M. Global CO₂ emissions from cement production[J]. Earth Syst Sci Data Discuss, 2018, 10(4): 2213-2239.
- [4] HUANG Y, XU C, LI H, et al. Utilization of the black tea powder as multifunctional admixture for the hemihydrate gypsum[J]. J Clean Prod, 2019, 210: 231-237.
- [5] FERNANDEZ-JIMENEZ A, PUERTAS F. Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements[J]. Adv Cem Res, 2003, 15(3): 129-136.
- [6] CHANG J J. A study on the setting characteristics of sodium silicate-activated slag pastes[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(7): 1005-1011.
- [7] RASHAD A M, BAI Y, BASHEER P A M, et al. Chemical and mechanical stability of sodium sulfate activated slag after exposure to elevated temperature[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(2): 333-343.
- [8] ARBI K, NEDELJKOVIĆ M, ZUO Y, et al. A review on the durability of alkali-activated fly ash/slag systems: Advances, issues, and perspectives[J]. Ind Eng Chem Res, 2016, 55(19): 5439-5453.
- [9] SINGH NB. Effect of gluconates on the hydration of cement[J]. Cem Concr Res, 1976, 6(4): 455-60.
- [10] THOMAS N L, BIRCHALL J D. The retarding action of sugars on cement hydration[J]. Cem Concr Res, 1983, 13(6): 830-842.
- [11] MÖSCHNER G, LOTHENBACH B, FIGI R, et al. Influence of citric acid on the hydration of Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(4): 275-282.
- [12] ŽIVICA V. Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures[J]. Constr Build Mater, 2007, 21(7): 1463-1469.
- [13] PALACIOS M, BANFILL P F G, PUERTAS F. Rheology and setting of alkali-activated slag pastes and mortars: Effect of organic admixture[J]. ACI Mater J, 2008, 105(140): 140-148.
- [14] CONTE T, PLANK J. Impact of molecular structure and composition of polycarboxylate comb polymers on the flow properties of alkali-activated slag[J]. Cem Concr Res, 2019, 116: 95-101.
- [15] PALACIOS M, HOUST Y F, BOWEN P, et al. Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(8): 670-677.
- [16] KASHANI A, PROVVIS J L, XU J, et al. Effect of molecular architecture of polycarboxylate ethers on plasticizing performance in alkali-activated slag paste[J]. J Mater Sci, 2014, 49(7): 2761-2772.
- [17] ZENG B, LI M D, ZHU Z P, et al. Application of 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid in boiler water for industrial boilers[J]. Water Sci Technol, 2013, 67(7): 1544-50.
- [18] RAMACHANDRAN V S, LOWERY M S, WISE T, et al. The role of phosphonates in the hydration of Portland cement[J]. Mater Struct, 1993, 26(7): 425-432.

- [19] SASAKI K, KURUMISAWA K, IBAYASHI K. Effect of retarders on flow and strength development of alkali-activated fly ash/blast furnace slag composite[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 216: 337–346.
- [20] PUERTAS F, VARGA C, ALONSO M M. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution[J]. *Cem Concr Compos*, 2014, 53: 279–288.
- [21] SAAK A W, JENNINGS H M, SHAH S P. A generalized approach for the determination of yield stress by slump and slump flow[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(3): 363–71.
- [22] ROUSSEL N. Correlation between yield stress and slump: Comparison between numerical simulations and concrete rheometers results[J]. *Mater Struct*, 2006, 39(4): 501–509.
- [23] CHEN M, LI L, WANG J, et al. Rheological parameters and building time of 3D printing sulphoaluminate cement paste modified by retarder and diatomite[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 234:117391.
- [24] KIIASHKO A, CHAOUICHE M, FROUIN L. Effect of phosphonate addition on sodium carbonate activated slag properties[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 119: 103986.
- [25] HALL DA, STEVENS R, EL-JAZAIRI B. The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia–phosphate cement mortar[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31(3): 455–465.
- [26] BROWNING F H, FOGLER H S. Effect of precipitating conditions on the formation of calcium–HEDP precipitates[J]. *Langmuir*, 1996, 12(21): 5231–5238.
- [27] CHEUNG J, JEKNAVORIAN A, ROBERTS L, et al. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(12): 1289–1309.
- [28] WEI X B, LI D Q, MING F, et al. Influence of low-temperature curing on the mechanical strength, hydration process, and microstructure of alkali-activated fly ash and ground granulated blast furnace slag mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 269: 121811.
- [29] JIANG D B, LI X G, LV Y, et al. Autogenous shrinkage and hydration property of alkali activated slag pastes containing superabsorbent polymer[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 149: 106581.
- [30] GU P, RAMACHANDRAN V S, BEAUDOIN J J, et al. Electrochemical behavior of Portland cement pastes containing phosphonates[J]. *Adv Cem Based Mater*, 1995, 2(5): 182–188.
- [31] BISHOP M, BOTT S G, BARRON A R. A new mechanism for cement hydration inhibition: Solid-state chemistry of calcium nitrilotris (methylene) triphosphonate[J]. *Chem Mater*, 2003, 15(16): 3074–3088.
- [32] MA H, TANG S, LI Z. New pore structure assessment methods for cement Paste[J]. *J Mater Civ Eng*, 2015, 27(2): A4014002.
- [33] XYLA A G, KOUTSOUKOS P G. Effect of diphosphonates on the precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions[J]. *J Chem Soc Faraday Trans 1 Phys Chem Condens Phases*, 1987, 83(5): 1477–1484.