

文章编号:1007-9629(2024)04-0366-09

钢渣-矿渣基胶凝材料的协同水化机理

南雪丽^{1,2,*}, 杨旭^{1,2}, 张宇^{1,2}, 唐维斌³, 张富强³

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃兰州 730050; 2. 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃兰州 730050; 3. 甘肃省交通规划勘察设计院股份有限公司, 甘肃兰州 730030)

摘要: 通过胶砂强度试验及 X 射线衍射仪 (XRD)、热失重分析 (TG-DTG)、扫描电镜-能谱仪 (SEM-EDS) 等微观测试技术, 对不同配合比钢渣-矿渣基胶凝材料的力学性能、水化产物及其水化硬化过程进行了研究。结果表明: 当胶凝材料的 $n(\text{CaO} + \text{MgO})/n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0.90$ 时, 其水化后期有较多的水化硅酸钙、水化铝酸钙凝胶生成, 微观结构更加致密, 力学性能表现最优, 28 d 抗压强度和抗折强度分别达到 20.20、7.25 MPa; pH 值的变化反映出协同水化效应的关键在于钢渣活性矿物的溶解和矿渣的二次火山灰反应, 钢渣和矿渣的最佳配合比可以保证水化程度有较高的水平。

关键词: 钢渣; 高炉矿渣; 胶凝材料; 协同水化效应; 水化反应

中图分类号: TU526

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2024.04.011

Synergistic Hydration Mechanism of Steel Slag-Slag Based Cementitious Material

NAN Xueli^{1,2,*}, YANG Xu^{1,2}, ZHANG Yu^{1,2}, TANG Weibin³, ZHANG Fuqiang³

(1. School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 3. Gansu Provincial Transport Planning Survey and Design Institute Co., Ltd., Lanzhou 730030, China)

Abstract: The mechanical properties, hydration products and hydration hardening processes of steel slag-slag based cementitious materials with different mix proportion were investigated using mortar strength tests and microscopic testing techniques such as X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG-DTG) and scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). The results show that when $n(\text{CaO} + \text{MgO})/n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ is 0.90, more hydrated calcium silicate and hydrated calcium aluminate gels are generated in the later stage of hydration, the microstructure is more dense and the mechanical properties are the best. The compressive and flexural strength reach 20.20, 7.25 MPa at 28 days. The changes in pH value show the synergistic effect of hydration resulting from the dissolution of active minerals in steel slag and the occurrence of secondary fly ash reactions in slag. The optimal mix proportion of steel slag and slag ensures a higher level of hydration.

Key words: steel slag; granulated blast furnace slag; cementitious material; synergistic hydration effect; hydration reaction

随着中国工业化进程的不断加快, 对于建筑材料 环保性和可持续性的要求日益提高。传统的胶凝材料

收稿日期: 2023-05-08; 修订日期: 2023-07-09

基金项目: 甘肃省住房和城乡建设厅科技规划项目 (JK2021-11); 甘肃省科技重大专项项目 (21ZD3GA002); 甘肃省交通运输厅 2021 年第一批揭榜挂帅制项目 (2021-02)

第一作者 (通讯作者): 南雪丽 (1977—), 女, 甘肃定西人, 兰州理工大学教授, 硕士生导师, 硕士。E-mail: nanxueli@163.com

(如水泥)存在制备成本高、对环境影响大及抗裂性能差等问题^[1-3]。相比之下,工业生产中产生的转炉钢渣和高炉矿渣具有较好的水化特性和成本优势,不仅可以用于胶凝材料的生产,而且实现了固体废弃物资源化利用以及环境保护^[4-6]。

Bondar等^[7]通过引入NaOH、Na₂SiO₃及Na₂SO₄等碱性激发剂制备了矿渣基胶凝材料,具有较高的抗压强度及抗侵蚀性能。Dai等^[8-9]发现碱激发剂对水化产物的结构有重要影响,在早期就会使钢渣与矿渣中的玻璃体发生解离,水化后期碱金属离子也会重构到水化产物结构中。钢渣和矿渣作为辅助胶凝材料或地聚物前驱体材料已有较多研究及应用,碱激发剂对固废胶凝材料力学性能的提升具有显著效果。然而,激发剂的作用机制与原材料间的协同水化机制存在差异,导致难以准确评估原材料之间的水化程度^[10-11]。此外,过量使用碱性激发剂对环境也有负面影响,同时会增加胶凝材料的成本,不利于实际工程应用。

目前,对于钢渣-矿渣基胶凝材料体系的研究主要集中在碱激发方面,固废原材料之间相互作用机制的研究还相对不足。研究钢渣和矿渣之间的协同效应及

其水硬化过程对于材料性能的综合优化具有关键影响。因此,本文根据原材料的化学组成设计配合比,探究原材料化学组成对钢渣-矿渣基胶凝材料力学性能和水化产物组成的影响,并揭示钢渣与矿渣之间的协同水化作用机理,以期为多元固废基胶凝材料水化过程的研究提供借鉴,为工业固废资源化利用和可持续发展等方面提供理论支持和技术指导。

1 试验

1.1 原材料

钢渣(SS)和高炉矿渣(GBFS)均来自中国酒泉钢铁(集团)有限责任公司,其粒径分布和X射线衍射(XRD)图谱见图1,其化学组成(文中涉及的组成、掺量等除特殊说明外均为质量分数)见表1。由图1可见,钢渣与矿渣的中值粒径 D_{50} 分别为17.12、15.66 μm 。钢渣碱度系数 $M_0=1.33(<1.80)$,属于低碱度渣,其主要矿物相包括Ca(OH)₂、硅酸二钙(C₂S)、硅酸三钙(C₃S)及RO相(以MgO和FeO为主的固溶体)等。矿渣质量系数 $K=1.43$,其XRD图谱(见图1(b))中无明显尖峰,表明其具有非晶态玻璃相的结构特征。

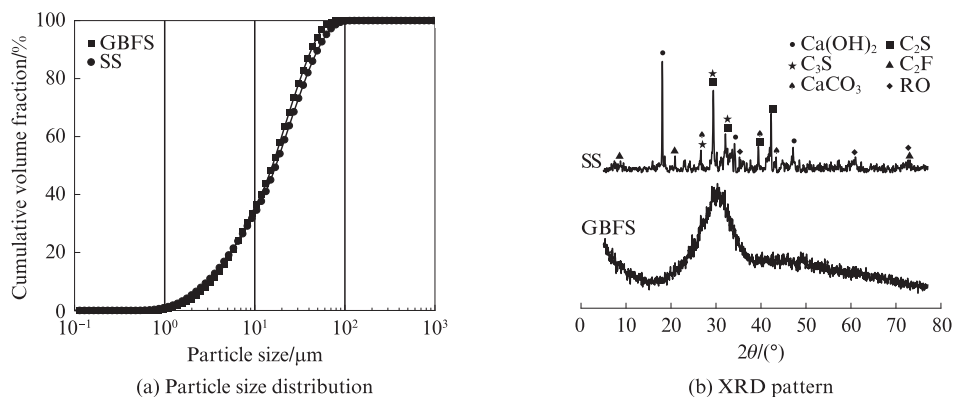


图1 钢渣和高炉矿渣的粒径分布和XRD图谱

Fig. 1 Particle size distribution and XRD pattern SS and GBFS

表1 钢渣和高炉矿渣的化学组成

Table 1 Chemical compositions (by mass) of SS and GBFS

Material	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	SO ₃	TiO ₂	Other
SS	37.70	27.64	10.71	8.37	6.55	2.44	1.96	0.98	3.64
GBFS	32.05	37.07	13.91	9.50	0.30	0.63	2.86	1.02	2.65

Unit: %

1.2 试验方法

胶凝材料的性能与原材料化学组成有较大关系,水化产生的凝胶结构组成受其Ca、Si、Al和Mg摩尔比的影响较大^[12]。根据不同 $n(\text{CaO} + \text{MgO})/n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 设计了钢渣-矿渣基胶凝材料,其配合比见表2(表中 w_{SS} 和 w_{GBFS} 分别为SS、GBFS的掺量)。

砂浆试件配合比为:胶凝材料450 g;水225 g;标准砂1350 g。浇筑尺寸为40 mm×40 mm×160 mm的砂浆试件,在(20±1) °C和相对湿度RH>95%下分别养护至龄期为7、14、28 d,按GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》进行强度测试。

参考GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行净浆试件成型,并标

表2 胶凝材料的配合比
Table 2 Mix proportions of cementitious materials

Specimen	$w_{SS}/\%$	$w_{GBFS}/\%$	$n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$
S1	10.58	89.42	0.80
S2	21.14	78.86	0.85
S3	31.97	68.03	0.90
S4	43.08	56.92	0.95
S5	54.49	45.51	1.00
S6	66.20	33.80	1.05
S7	78.23	21.77	1.10

准养护至龄期为1,3,7,28 d,破碎后使用无水乙醇终止水化.将各龄期净浆试件在60℃下烘干至恒定质量,粉磨过0.075 mm方孔筛得到粉体,并进行微观测试.

1.3 性能表征与测试

化学组成测试采用日本岛津公司的XRF-1800型X射线荧光光谱仪,设置参数为铑靶(Rh)、60 kV、150 mA,元素范围 $^4\text{Be}\sim^{90}\text{U}$,最大扫描速率300(°)/min;矿物组成测试采用日本岛津公司的XRD-7000型XRD,管电压为40 kV,管电流为200 mA,Cu靶辐射,扫描速率为2(°)/min,扫描范围为5°~75°;采用捷克

TESCAN公司的VEGA3型扫描电子显微镜进行扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)测试,测试前对试样进行喷金处理;采用德国Bruker公司的TENSOR27型红外光谱仪(FTIR)进行红外测试;采用日本岛津公司的DTG-60型差热热重同步分析仪(TG-DTA)对水化产物进行热分析,温度范围为25~950℃,升温速率为10℃/min,气氛为N₂;采用梅特勒托利多公司的S400-B型pH测试仪进行pH值的测试.

2 结果与讨论

2.1 钢渣-矿渣基胶凝材料的力学性能

胶凝材料的抗折强度和抗压强度见图2.由图2可见:不同养护龄期下胶凝材料的抗折强度和抗压强度均随着 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增大呈现先增大后减小的趋势;当 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=0.90$ 时,不同养护龄期下S3组试件的抗压强度和抗折强度均达到最大值.综上, $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 对胶凝材料的力学性能有较大影响,且钢渣和高炉矿渣之间存在最佳配合比,二者之间的水化协同效应使得胶凝材料的水化程度维持在较高的水平,宏观力学性能表现最优.

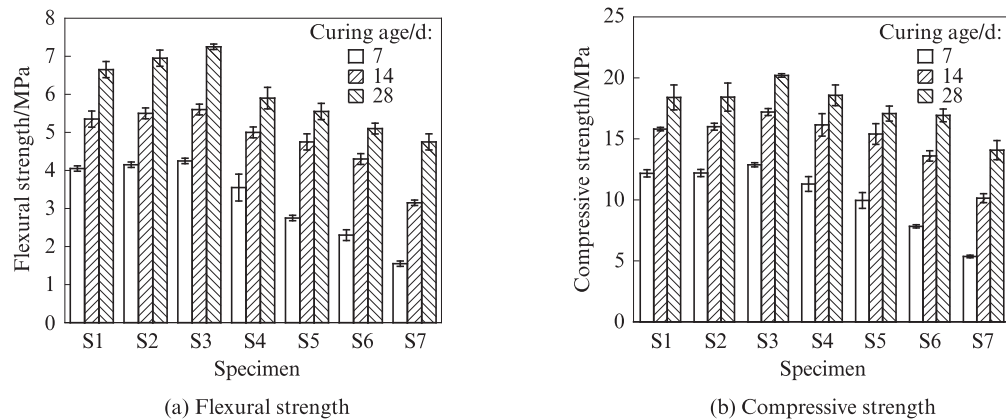


图2 胶凝材料的抗折强度和抗压强度

Fig. 2 Flexural strength and compressive strength of cementitious materials

2.2 钢渣-矿渣基胶凝材料的水化产物

2.2.1 XRD分析

通过XRD分析了养护龄期为28 d胶凝材料的物相组成,结果见图3.由图3可见:胶凝材料的主要物相为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、水化硅酸钙(C-S-H)、水化铝酸钙(C-A-H)、水铝钙石以及未反应的 C_2S 、 C_3S 和RO相等;当 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较小时,胶凝材料仍呈现出与原材料矿渣相似的非晶玻璃相结构特征;随着 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增大, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对应的衍射峰强度呈增大的趋势;而 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较大的试件中

钢渣掺量较大,体系的水化反应程度较低,存在大量未反应的 C_2S 、 C_3S 及RO相;试件在28°~30°存在较明显的弥散峰,其对应的是水化产物中的C-S-H^[13-14];在 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较小的试件中发现有C-A-H凝胶的存在,且其结晶度相对较高,这与其对力学性能的贡献有直接关系.

不同养护龄期下S3组试件的XRD谱图见图4.由图4可见:当养护龄期为3 d时,试件中存在大量未反应的 C_2S 、 C_3S 等原始矿物相;随着养护龄期的增加,C-A-H凝胶的衍射峰呈现尖锐化趋势,表明结晶化程度增大; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰强度随着养护龄期的增加呈

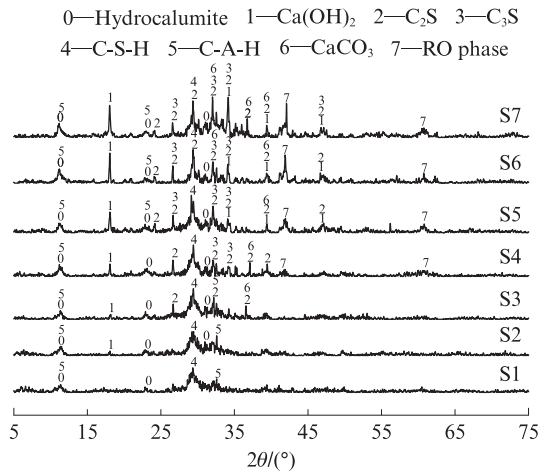


图3 养护龄期为28 d胶凝材料的XRD图谱
Fig. 3 XRD patterns of cementitious materials with curing age of 28 d

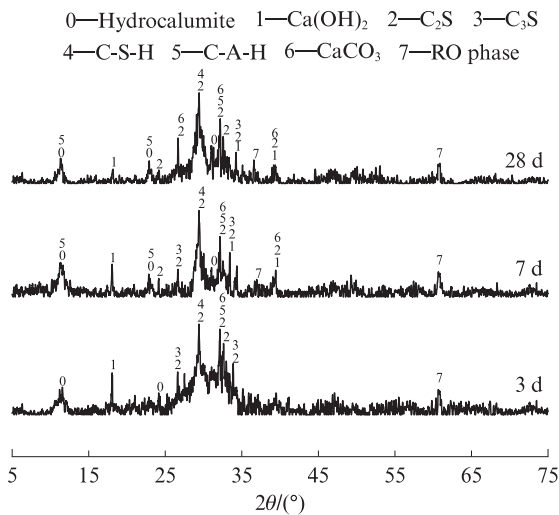


图4 不同养护龄期下S3组试件的XRD图谱
Fig. 4 XRD patterns of S3 group specimens under different curing ages

现逐渐变小的趋势, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为水化反应的中间产物, 随着水化反应的进行逐渐转化为 C-S-H 和 C-A-H 等物质, C-S-H 的结构通常被描述为一种随机网络结构, 硅酸盐链与随机排列的 Ca^{2+} 和水分子交织在一起, 结构缺乏长程有序性, 因此没有明显的衍射峰^[15]. 可见随着水化反应的进行, 体系中的 C_2S 、 C_3S 等原始相以及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中间相的含量逐渐降低, 部分转化为 C-S-H 凝胶, 并对基体的强度产生积极影响.

不同 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 试件在 $25^\circ\sim 35^\circ$ 内均呈现大小不一的弥散峰, 说明试件中有无定形水化产物的存在. 用软件 JADE 6.5 对 XRD 图谱进行全谱拟合, 计算 $25^\circ\sim 35^\circ$ 弥散峰区域胶凝材料的结晶度, 结果见图 5. 由图 5 可见, 不同龄期下试件的结晶度均随着 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增大呈现增大的趋势. 结晶度的大小与对应的弥散峰峰面积成

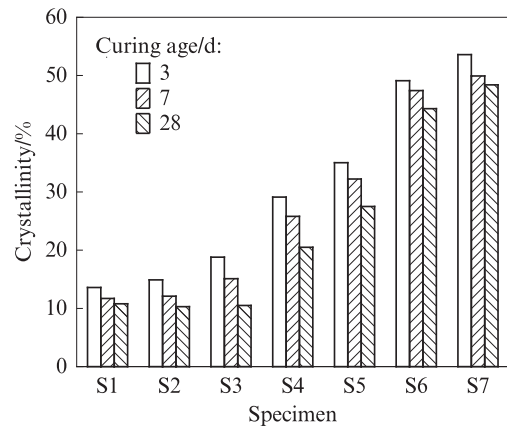


图5 胶凝材料的结晶度
Fig. 5 Crystallinity of cementitious materials

反比, 结晶度越大, 弥散峰峰面积越小, 其水化产生的 C-S-H、C-A-H 凝胶量越少, 宏观方面表现为力学性能不佳. 这一规律与 2.1 中试件早期抗折强度与抗压强度变化规律基本一致. 由图 5 还可见, 随着养护龄期的增加, 各组试件的结晶度均有所降低, 说明在水化后期均生成了大量的凝胶物质.

2.2.2 TG-DTG 分析

胶凝材料的 TG-DTG 曲线见图 6. 由图 6 可见: 随着温度的升高, 试件的质量连续损失, 曲线分为 3 个主要的失重区间 ($50\sim 200$ 、 $400\sim 500$ 、 $500\sim 750^\circ\text{C}$), 而不同区间的质量损失可间接反映水化产物的相对含量变化; $50\sim 200^\circ\text{C}$ 为水化产物中 C-S-H、C-A-H、C-A-S-H 凝胶和钙矾石中结合水的质量损失, 由于钢渣-矿渣胶凝体系中缺乏 SO_4^{2-} , 导致钙矾石的生成量有限, 并且 XRD 测试也未发现钙矾石的衍射峰, 因此该温度区间的质量损失主要来源于水化产物凝胶的分解; $400\sim 500^\circ\text{C}$ 为水化产物中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的热分解; $550\sim 750^\circ\text{C}$ 为试件中的碳酸盐的分解^[16].

胶凝材料在各个温度区间的质量损失率见图 7. 由图 7 可见: 在 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 温度区间内, 随着养护龄期的增加, 试件的质量损失率明显增加, 说明水化产物中凝胶的总量也在增加; 在水化反应早期 (3、7 d), 随着 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增加, 试件的质量损失率呈减小的趋势, 而在养护龄期为 28 d 时其质量损失率呈先增大后减小的趋势, 说明 S3 组试件在水化后期有较多的凝胶生成, 这与 XRD 结果相符; 在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 温度区间内, 随着 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增加, 试件的质量损失率显著增加; 在 $550\sim 750^\circ\text{C}$ 温度区间内, 由于碳化生成的 CaCO_3 及 MgCO_3 的量随着 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增大而增加, 在 TG-DTG 曲线中表现出质量损失率增大. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为水化反应的中间产物, 会与

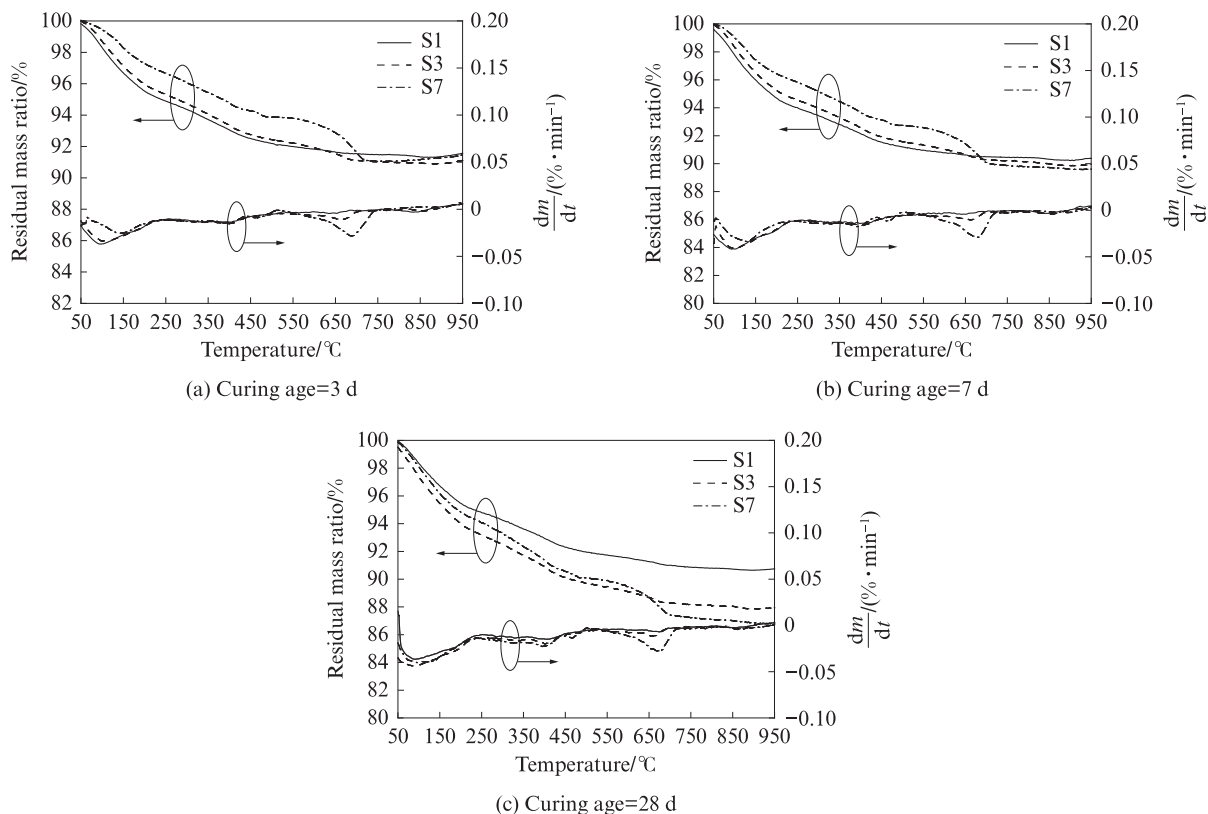


图6 胶凝材料的TG-DTG曲线

Fig. 6 TG-DTG curves of cementitious materials

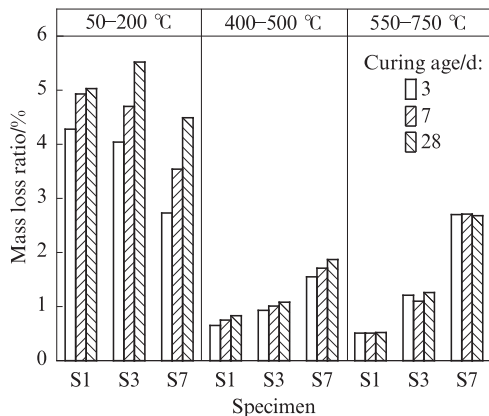


图7 胶凝材料在各个温度区间的质量损失率

Fig. 7 Mass loss ratio of cementitious materials in each temperature interval

矿渣中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 发生二次火山灰反应生成 C-S-H、C-A-H 等凝胶物质。而当 $n(\text{CaO} + \text{MgO})/n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 较高时,消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的矿渣量太少,导致体系中存在较多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

2.2.3 FTIR 分析

通过 FTIR 分析了胶凝材料水化产物化学结构的变化,结果见图 8。由图 8 可见: 3410 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{OH}$ 的不对称伸缩振动; 1620 cm^{-1} 处的吸收峰属于水化产物 C-S-H 中水分子 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动; 1460 cm^{-1} 处的吸收峰为 CO_3^{2-} 的不对称伸缩

振动,表明试件暴露在空气中发生了碳化反应; $1160, 975\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$ 与硅(铝)氧四面体连接的不对称伸缩振动; 650 cm^{-1} 处的吸收峰为硅(铝)氧四面体中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$ 的伸缩振动^[17]; 相较于 S1 与 S7 组试件, S3 组试件吸收峰在 $3410, 1620\text{ cm}^{-1}$ 处的透过率最低,表明其水化产物中结晶水含量最高; 随着 $n(\text{CaO} + \text{MgO})/n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增大,可参与碳化反应的物质增多,吸收峰在 1460 cm^{-1} 处透过率显著降低; 随着 $n(\text{CaO} + \text{MgO})/n(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 的减小,参与反应的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$ 键增多,表现为 $1160, 975, 650\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰的不断锐化; 随着养护龄期的增加,吸收峰在 $3410, 1620\text{ cm}^{-1}$ 处的透过率开始降低,表明随着水化反应的持续进行,水化产物逐渐增多,且在 $1160, 975\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰不断锐化且向高波数移动,水化产物中 C-S-H 凝胶的聚合度增加,宏观上表现为力学性能的优化。

2.2.4 SEM-EDS 分析

S3 组试件的 SEM-EDS 分析见图 9。由图 9 可见: (1) 当养护龄期为 7 d 时,试件的显微结构较为松散,水化产物还处于生长状态,存在大量的微孔。通过 EDS 测试点 1 发现其为 C_2S 相,表明结构中还存在大量未水化钢渣颗粒,且水化产物在矿物颗粒表面形成,区

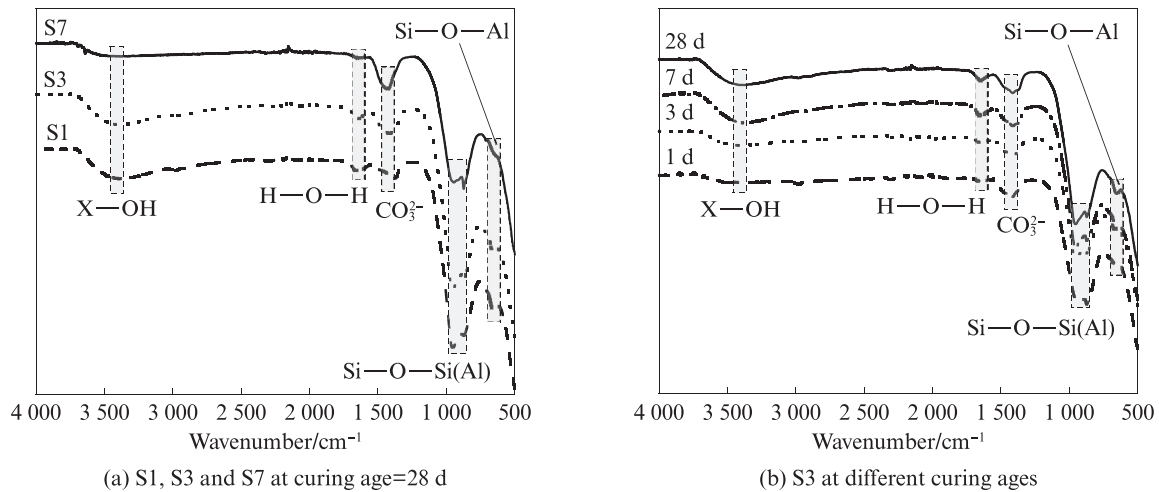


图8 胶凝材料水化产物的FTIR图谱

Fig. 8 FTIR spectra of hydration products of cementitious materials

域放大后可以观察到大量纤维状物质.EDS检测点2为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,表明该龄期下 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为水化反应的中间产物还未被消耗,没有生成较多的C-S-H凝胶物质,微观结构不致密,力学性能不佳.(2)当养护龄期为28 d时,EDS检测点3为 C_2S ,且仍能观察到大量的未水化颗粒,但通过EDS检测点4为C-S-H凝胶物质,且结构中有较多微小尺寸的C-S-H凝胶存在,体系的孔隙率较低,结构密实度大幅提高,基体强度增加.

2.3 钢渣-矿渣基胶凝材料水化机理分析

胶凝材料的水化反应是一个复杂的化学过程,该过程与反应体系中各成分的浓度以及pH值密切相关.水化反应过程中pH值的变化对于反应物的溶解、析出以及产物的形成、变化都有着重要的影响^[18-20].参考HJ 557—2010《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法》,将胶凝材料配置为浆体溶液,测试其各水化龄期的pH值,结果见图10.由图10可见: $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较低的S1及S2组pH值随着水化龄期的增长呈现出“增大-减小-稳定”的变化趋势,与其余各组pH值的变化趋势不同;当 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较高时,pH值随着水化龄期的增长呈现出“增大-减小-增大-减小-稳定”的变化趋势.

pH值的变化可表示胶凝体系水化反应发生的主要反应阶段,在 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较高的试验组中,水化反应根据pH值的变化可分为5个阶段.

第1阶段(I) 钢渣和矿渣颗粒与水接触,表面的 CaO 、 C_2S 、 C_3S 等矿物相开始溶解,释放出大量的 Ca^{2+} 、 OH^- 以及少量的 Al^{3+} 、 Si^{4+} 等,导致体系的pH值开始升

高,且 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 越高,pH值达到的峰值也越高.

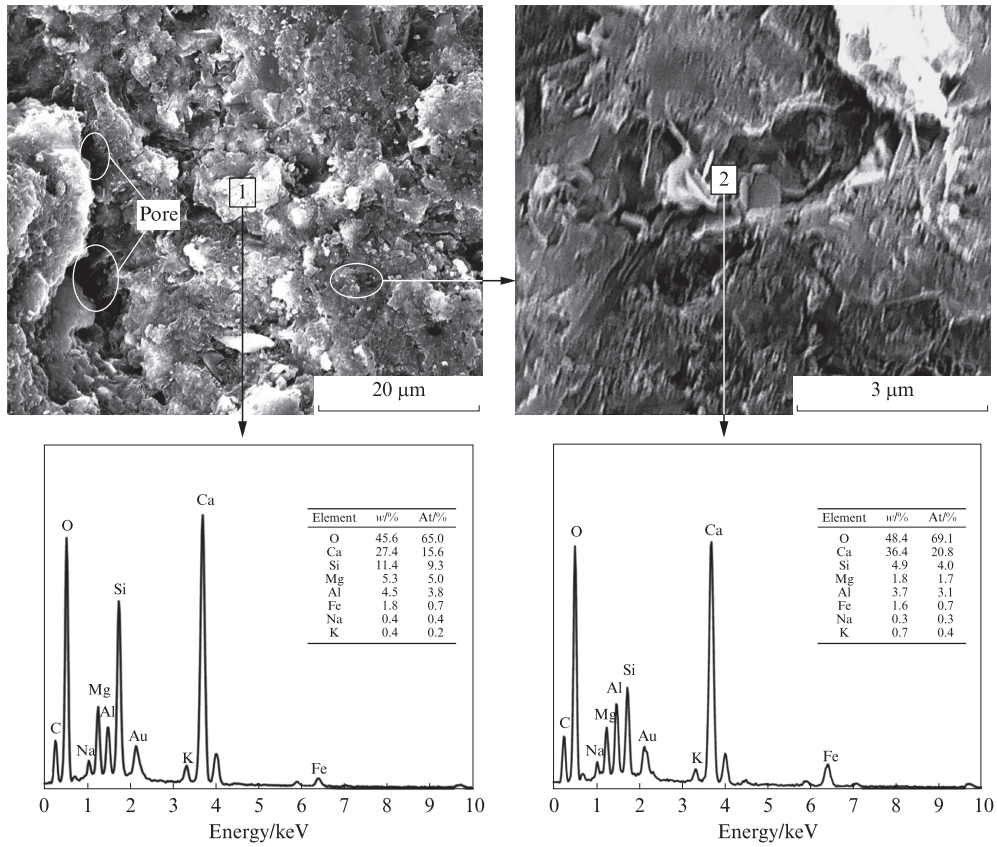
第2阶段(II) 当水化反应进行到一定程度时,体系中 Ca^{2+} 浓度逐渐增加,开始与水中的 OH^- 结合,有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体析出.同时,钢渣中活性 C_2S 、 C_3S 量太少,部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与钢渣和矿渣中的硅酸盐和铝酸盐矿物反应生成C-S-H、C-A-H凝胶,体系的pH值下降.

第3阶段(III) 由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和C-S-H凝胶等水化产物在体系中的扩散作用,暴露出更多的反应点,使得更多的矿物相溶解,并释放出 Ca^{2+} 以及 OH^- 等.这些离子的释放增加了 OH^- 的浓度,从而使体系的pH值又升高.

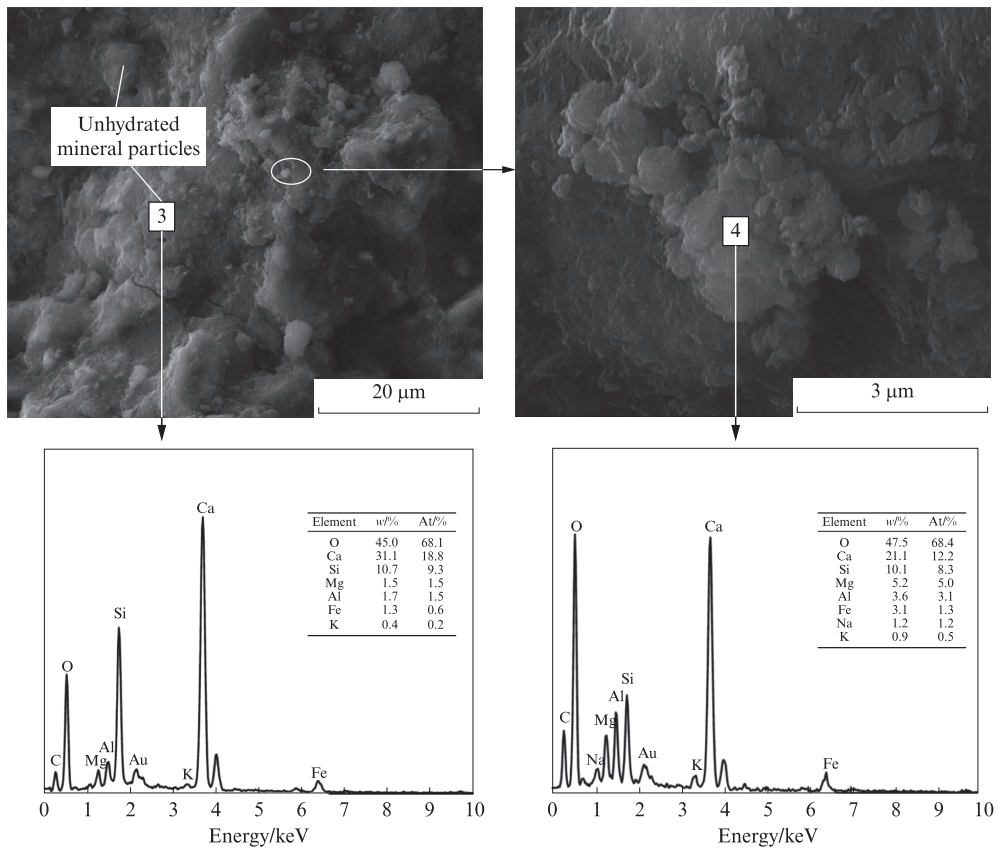
第4阶段(IV) 矿渣中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在下发生二次火山灰反应,有更多的C-S-H及C-A-H凝胶生成,pH值持续下降.

第5阶段(V) C-S-H和C-A-H等水化产物在未反应完全的颗粒间扩散,溶液的pH值逐渐稳定.但在 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较高的体系中,缺乏消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的硅铝相,因此其pH值可能会继续维持在较高的水平.

钢渣-矿渣基胶凝材料的水化反应进程中,钢渣提高了液相碱度,能有效促进高炉矿渣中玻璃体的解离;高炉矿渣能发生二次火山灰反应,进一步提高水化反应程度.然而,钢渣与高炉矿渣之间存在最佳配合比,当 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较高时,高炉矿渣的缺乏会导致第4阶段(IV)反应程度的降低,从而影响整体水化程度.当 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较低时,钢渣的缺乏会导致 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量的降低,二次火山灰反应会减慢.



(a) Curing age=7 d



(b) Curing age=28 d

图9 S3组试件的SEM-EDS分析

Fig. 9 SEM-EDS analysis of S3 group specimens

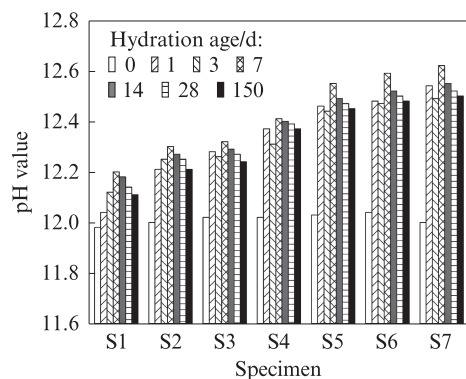


图10 不同水化龄期下胶凝材料的pH值

Fig. 10 pH value of cementitious materials under different hydration ages

3 结论

(1)钢渣与矿渣之间存在水化协同效应,当胶凝材料的 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=0.90$ 时,各龄期钢渣-矿渣基胶凝材料的抗折与抗压强度均达到最大值,其28 d抗压和抗折强度分别为20.20、7.25 MPa.

(2)胶凝材料的 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 不同,其水化产物的种类及含量有较大的差异.当胶凝材料 $n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=0.9$ 时,随着养护龄期的增加,水化产生了较多的C-S-H、C-A-H凝胶,且其聚合度增加,微观结构更加密实,宏观力学性能优化.

(3)钢渣-矿渣基胶凝材料的水化协同效应主要体现在:水化早期,钢渣与矿渣中的活性矿物溶解,体系pH值升高,水化反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及少量的C-S-H、C-A-H凝胶;水化中后期,矿渣中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次火山灰反应,生成大量C-S-H、C-A-H凝胶,使得结构更加致密化,力学性能显著提升.

参考文献:

- [1] 聂松,周健,徐名凤,等.低碳胶凝材料的研究进展[J].材料导报,2024,38(2):60-68.
NIE Song, ZHOU Jian, XU Mingfeng, et al. Research progress of low carbon cementitious materials[J]. Materials Guide, 2024, 38(2):60-68. (in Chinese)
- [2] 王晓丽,林忠财.固废基低钙固碳水泥熟料组成设计及烧成过程[J].建筑材料学报,2022,25(11):1115-1120.
WANG Xiaoli, LIN Zhongcai. Composition design and sintering process of solid waste-based low-calcium carbon-fixing cement clinker[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(11):1115-1120. (in Chinese)
- [3] 李楠,张国防,王培铭,等.钢渣对水泥砂浆早期干燥收缩和孔结构的影响[J].建筑材料学报,2016,19(4):712-718.
LI Nan, ZHANG Guofang, WANG Peiming, et al. Effects of steel slag powder and steel slag sand on the early-aged dry shrinkage and pore structure of cement mortar[J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(4):712-718. (in Chinese)
- [4] 赵德强,张昺榴,朱文尚,等.道路基层复合胶凝材料的性能调控[J].建筑材料学报,2020,23(5):1137-1143.
ZHAO Deqiang, ZHANG Bingliu, ZHU Wenshang, et al. Performance regulation of composite cementitious materials for road subgrade[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(5):1137-1143. (in Chinese)
- [5] ZHAO J H, LI Z H, WANG D M, et al. Hydration superposition effect and mechanism of steel slag powder and granulated blast furnace slag powder[J]. Construction and Building Materials, 2023, 366:130101.
- [6] 刘继中,赵庆新,张津瑞,等.碱渣-矿渣复合胶凝材料硬化体的微观结构与组成[J].建筑材料学报,2019,22(6):872-877.
LIU Jizhong, ZHAO Qingxin, ZHANG Jinrui, et al. Microstructure and composition of the hardened body of alkali-slag composite cementitious materials[J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(6):872-877. (in Chinese)
- [7] BONDAR D, NANUKUTTAN S. External sulphate attack on alkali-activated slag and slag/fly ash concrete[J]. Buildings, 2022, 12(2):94.
- [8] DAI X D, AYDIN S, YARDIMCI M Y, et al. Early age reaction, rheological properties and pore solution chemistry of NaOH activated slag mixtures[J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 133:104715.
- [9] 刘奎生,段劲松,孙建伟.不同碱性环境对转炉钢渣水化和微观结构的影响[J].电子显微学报,2021,40(6):687-694.
LIU Kuisheng, DUAN Jinsong, SUN Jianwei. Effect of different alkaline environments on the hydration and microstructure of converter slag[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2021, 40(6):687-694. (in Chinese)
- [10] AMER I, KOHAIL M, EL-FEKY M S, et al. A review on alkali-activated slag concrete[J]. Ain Shams Engineering Journal, 2021, 12(2):1475-1499.
- [11] 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.
- [12] LIN Y, YI Y R, FANG M H, et al. Prediction model for SiO_2 activity in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ quaternary slag system[J]. Minerals, 2023, 13(4):509.
- [13] LI X R, BIZZOZERO J, HESSE C. Impact of C-S-H seeding on hydration and strength of slag blended cement[J]. Cement and Concrete Research, 2022, 161:106935.
- [14] 李博,陈伟.C-S-H凝胶分子结构研究进展[J].硅酸盐学报,2019,47(8):1095-1100.
LI Bo, CHEN Wei. Advances in the molecular structure of C-S-H gels[J]. Journal of Silicates, 2019, 47(8):1095-1100. (in Chinese)
- [15] TANG S W, WANG Y, GENG Z C, et al. Structure, fractality, mechanics and durability of calcium silicate hydrates[J]. Fractal

- and Fractional, 2021, 5(2):47.
- [16] SONG H, JEONG Y, BAE S, et al. A study of thermal decomposition of phases in cementitious systems using HT-XRD and TG[J]. Construction and Building Materials, 2018, 169: 648-661.
- [17] JOSEPH B, MATHEW G. Influence of aggregate content on the behavior of fly ash based geopolymer concrete [J]. Scientia Iranica, 2012, 19(5):1188-1194.
- [18] CHEN H, FENG P, YE S X, et al. The coupling effect of calcium concentration and pH on early hydration of cement[J]. Construction and Building Materials, 2018, 185:391-401.
- [19] 王升位, 闻一江, 洪项华, 等. 配合比和龄期对塑性混凝土强度、pH值和电导率的影响[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(1): 97-101.
- WANG Shengwei, WEN Yijiang, HONG Xianghua, et al. Effect of ratio and age on strength, pH and conductivity of plastic concrete[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(1):97-101. (in Chinese)
- [20] GALAN I, MÜLLER B, BRIENDL L G, et al. Continuous optical in-situ pH monitoring during early hydration of cementitious materials[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 150:106584.

~~~~~

(上接第365页)

- Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science), 2011, 26(4):749-753.
- [19] SAULAT M, CAO M L, KHAN M M, et al. Preparation and applications of calcium carbonate whisker with a special focus on construction materials[J]. Construction and Building Materials, 2020, 236:117613.
- [20] CAO M L, ZHANG C, LÜ H F, et al. Characterization of mechanical behavior and mechanism of calcium carbonate whisker-reinforced cement mortar[J]. Construction and Building Materials, 2014, 66:89-97.
- [21] MENG W N, KHAYAT K H. Effect of graphite nanoplatelets and carbon nanofibers on rheology, hydration, shrinkage, mechanical properties, and microstructure of UHPC[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 105:64-71.
- [22] CHEN S, RUAN S Q, ZENG Q, et al. Pore structure of geopolymer materials and its correlations to engineering properties: A review[J]. Construction and Building Materials, 2022, 328:127064.
- [23] MA H Q, ZHU H G, CHEN H Y, et al. Shrinkage-reducing measures and mechanisms analysis for alkali-activated coal gangue-slag mortar at room temperature[J]. Construction and Building Materials, 2020, 252:119001.
- [24] 李爽, 刘和鑫, 杨永, 等. 碱激发矿渣/偏高岭土复合胶凝材料干燥收缩机理研究[J]. 材料导报, 2021, 35(4):4088-4091.
- LI Shuang, LIU Hexin, YANG Yong, et al. Study on drying shrinkage mechanism of alkali activated slag/metakaolin composite cementitious material[J]. Material Reports, 2021, 35(4):4088-4091. (in Chinese)
- [25] CAO M L, WEI J Q. Microstructure and mechanical properties of CaCO<sub>3</sub> whisker-reinforced cement [J]. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science), 2011, 26(5): 1004-1009.