



高强度矿渣胶凝材料抗压强度影响因素的研究

袁桂芳, 李建平, 倪文, 陈德平

(北京科技大学金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083)

摘要:研究了以矿渣、石膏、石灰为主要原料的矿渣胶凝材料在蒸养下抗压强度的影响因素,并通过正交实验方法对原料的配合比、蒸养条件等进行了优选。结果表明:在蒸养温度80℃时,掺入8%的石膏、14%的石灰复合激发剂能较好激发矿渣的活性,胶凝材料28d的抗压强度达到85MPa。

关键词:矿渣胶凝材料; 激发剂; 蒸汽养护; 高强度

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2007)03-0038-05

高强度矿渣胶凝材料是由磨细矿渣和复合激发剂混合而成的一种新型胶凝材料,具有高强、耐久、节能、利废、工艺简单等特点,因而被认为是一种有良好发展前景的绿色胶凝材料。

矿渣粉用作商品混凝土混合材,具有后期强度高的优点,但因凝结时间长,早期强度低,工程应用相对困难。若将其应用于蒸汽养护混凝土预制构件中,则可充分发挥其耐热性能,不仅混凝土的后期强度不会降低,而且混凝土的早期强度也能明显提高,弥补了矿渣微细粉混凝土早期强度偏低的不足。廖俊萍论证了矿渣粉在蒸汽养护混凝土预制构件中应用所具有的良好性能及其实用价值^[1]。在蒸汽养护条件下硬化的矿渣胶凝材料还有一个重要的优点,就是随着养护龄期的增长,抗压强度有明显持续增长的趋势。而普通水泥混凝土在蒸汽养护条件下

则会硬化,由于生成较多的氢氧化钙结晶体,从而导致后期强度发展不良^[2]。

本文以无水石膏和生石灰作为复合激发剂,研究了矿渣胶凝材料抗压强度的影响因素,并通过正交实验给出了具有最佳性能的配比方案。

1 实验部分

1.1 原料

矿渣:采用唐山钢铁公司的水淬高炉渣,烘干后磨细至勃氏比表面积450m²/kg左右,密度为2.97g/cm³,其主要化学成分见表1。

生石灰:采用工业生石灰,其主要化学成分见表1。

石膏:采用南京无水石膏,其CaSO₄含量为91.68%。

表1 原料的化学成分/%

成分	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	Loss
矿渣	42.16	6.70	32.69	15.11	4.86	3.67	0.92	—	—	—	—
石灰	60.53	4.86	7.61	2.98	0.45	0.12	0.08	0.027	0.012	0.45	22.24

1.2 实验方法

抗压强度影响因素的考察采用四因素三水平正交实验设计L₉(3⁴),其因素水平见表2。

试验采用3cm×3cm×5cm试模,将已分磨的原

料按要求称重,再混磨5min、边加水边搅拌5min、振实成型3min、静养3h(养护温度为20℃,湿度≥95%)、蒸养6h、标养(养护温度为20℃,湿度≥95%)至3d、7d、28d测其抗压强度。抗压强度检验

收稿日期:2006-10-20; 收稿日期:2006-11-20

作者简介:袁桂芳(1981-),女,硕士研究生,主要从事建筑胶凝材料的研究。

方法参照 GB175-92 国家标准。

1.3 实验结果

正交实验结果、各因素的极差分析和方差分析见表 3~5。

表 2 正交实验因素水平表

水平	A 石膏掺量 /%	B 水灰比	C 石灰掺量 /%	D 温度 /°C
1	6	0.27	13	75
2	7	0.28	14	80
3	8	0.29	15	85

表 3 正交实验结果

编号	A	B	C	D	抗压强度/MPa		
					3d	7d	28d
					1	1	1
2	1	2	2	68.35	72.14	81.54	
3	1	3	3	59.70	60.01	73.62	
4	2	1	2	3	68.59	69.58	76.81
5	2	2	3	1	53.18	62.10	81.57
6	2	3	1	2	70.03	71.27	73.44
7	3	1	3	2	62.38	67.20	82.56
8	3	2	1	3	71.01	69.86	79.70
9	3	3	2	1	70.10	70.39	85.36

表 5 正交实验方差分析结果

类别	方差来源	平方和	自由度	均方值	F 值	临界值
3d 抗压 强度 /MPa	A	55.55	2	27.78	2.50	$F_{0.05}(2,2) = 19.0$
	B	22.26	2	11.13	1.00	$F_{0.01}(2,2) = 99.0$
	C	180.30	2	90.15	8.10	$F_{0.10}(2,2) = 9.0$
	D	83.13	2	41.57	3.74	$F_{0.25}(2,2) = 3.0$
	综合	363.50	8	181.75		
7d 抗压 强度 /MPa	A	22.43	2	11.22	10.31	$F_{0.05}(2,2) = 19.0$
	B	2.18	2	1.09	1.00	$F_{0.01}(2,2) = 99.0$
	C	90.58	2	45.29	41.65	$F_{0.10}(2,2) = 9.0$
	D	37.77	2	18.89	17.37	$F_{0.25}(2,2) = 3.0$
	综合	152.96	8	76.48		
28d 抗压 强度 /MPa	A	58.66	2	29.33	3.04	$F_{0.05}(2,2) = 19.0$
	B	19.32	2	9.66	1.00	$F_{0.01}(2,2) = 99.0$
	C	36.81	2	18.41	1.91	$F_{0.10}(2,2) = 9.0$
	D	26.73	2	13.37	1.38	$F_{0.25}(2,2) = 3.0$
	综合	141.52	8	70.76		

石膏的水化反应速度,生成致密而坚固的钙矾石,促进强度的增长。但石膏掺量过多,不仅加快凝结时间,阻碍水化物的扩散,而且参与水化反应后剩余的石膏只是以低强度状态存在于硬体中,因而会降低

表 4 各因素的极差分析结果

龄期	A	B	C	D
3d	6.00	3.8	10.59	6.68
7d	3.84	1.18	7.60	4.78
28d	5.55	3.46	4.92	4.2

2 分析与讨论

由表 4 的极差大小可以判断出各因素对矿渣胶凝材料强度影响的主次顺序是:对于 3d 和 7d 抗压强度,石灰掺量 > 温度 > 石膏掺量 > 水灰比;对于 28d 抗压强度,石膏掺量 > 石灰掺量 > 温度 > 水灰比。由显著性检验可知,石灰的掺量对各龄期抗压强度的影响最显著,温度对抗压强度影响显著性次之。

2.1 石膏掺量对抗压强度的影响

图 1 为石膏掺量对材料抗压强度的影响曲线。由图 1 可知,在石膏掺量三水平中,抗压强度随石膏掺量的增加而增加,8% 时其强度最高。加入更多的石膏是否增加胶凝材料的强度,还有待于做进一步研究。石膏和高炉渣的水化反应程度主要取决于 Ca^{2+} 、 OH^- 以及 SO_4^{2-} 浓度。浓度高,可加快 C_3A 和

长期强度,所以在三个水平中,笔者选取 8%。

2.2 水灰比对抗压强度的影响

图 2 为水灰比对材料抗压强度的影响曲线。由图 2 可知,水灰比为 0.28 的抗压强度最高,水灰比

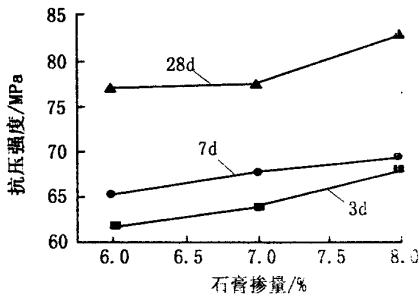


图1 石膏掺量对抗压强度的影响

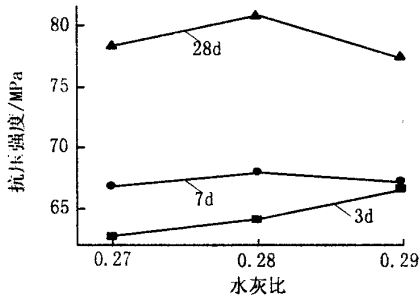


图2 水灰比对抗压强度的影响

大于或小于0.28时,7d和28d的抗压强度均出现下降趋势,28d的抗压强度下降幅度尤为明显。水灰比对普通水泥的抗压强度影响很大,因为普通水泥完全水化反应所需要的用水量为25%~27%,剩余水分因蒸发而形成空隙,所以水灰比越大强度越低。而矿渣胶凝材料的水化反应特征与普通水泥完全不同,需要由激发剂提供OH⁻和SO₄²⁻离子向膜层移动的水分通路。若水灰比小,将减少离子的移动距离和降低移动速度,从而降低强度的形成速度,水灰比太大,虽然能满足各种离子的移动距离和速度,但同时增加空隙,强度也随之降低。所以,选取最佳的水灰比为0.28。

2.3 石灰掺量对抗压强度的影响

图3为石灰掺量对材料抗压强度的影响曲线。由图3可知,石灰掺量对3d、7d、28d强度有很大影响,石灰掺量为14%时,材料抗压强度最大,大于或者小于14%时,材料抗压强度呈下降趋势。因为高炉矿渣是具有高能玻璃体结构的矿物,与纯水相遇时,在其颗粒表面上形成致密而不定性的酸性薄膜层,阻碍水的内部渗透和内部离子的向外溶出,使水化反应不能继续进行,石灰水化使拌合水具有强碱性(pH≥12),破坏了酸性薄膜层和高炉矿渣中的-

O-Si-O-Al-O-不规则锁链结构,释放出膜层结构中的CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃等离子,促使水化反应顺利进行。石灰过少或者过多,会因碱度不够破坏矿渣不规则锁链结构不完全或产生了Ca(OH)₂使材料强度下降。

2.4 温度对抗压强度的影响

图4为温度对材料抗压强度的影响曲线。由图4可知,早期强度在温度为80℃达到最优值,而后期强度随着温度增加而下降。这是因为温度过高,会使已形成的钙矾石在高温下分解成为低强度的单硫型的水化硫酸钙,另一方面温度过高,激发剂在水化反应时无法及时扩散,在硬化结构中会使空隙率增加,从而降低材料强度。养护温度越高,水化所生成的C-S-H凝胶变得越紊乱,易产生微裂纹,钙矾石等会在微裂纹中形成并生长,会促进微裂纹的进一步发展。因此,温度为80℃时效果最好。

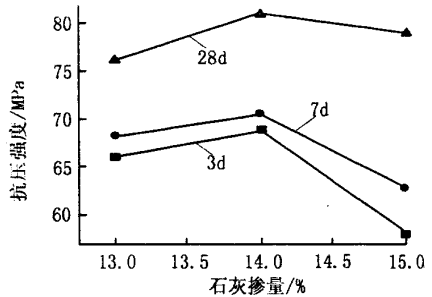


图3 石灰掺量对抗压强度的影响

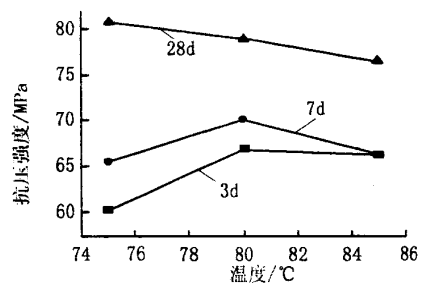


图4 温度对抗压强度的影响

2.5 最佳条件验证试验

通过以上分析可知,制备矿渣胶凝材料的最佳条件为:石膏掺量8%,水灰比0.28,石灰掺量14%,蒸养温度80℃。并以最佳条件进行了验证,其实验结果见表6。

2.6 矿渣胶凝材料水化机理分析

矿渣主要是玻璃体结构,还存在少量硅酸盐、铝

表6 验证实验结果

石膏掺量 /%	水灰比	石灰掺量 /%	温度 /°C	抗压强度/MPa		
				3d	7d	28d
8	0.28	14	80	63.72	69.28	85.40

酸盐微晶体,当矿渣处于 $\text{pH} > 12$ 的碱性溶液中时,玻璃体结构被打破,形成了水化产物的网络结构,显现出水硬性能。矿渣胶凝材料的 SEM 物相见图 5,其水化反应如下:

首先石灰与水作用形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \Delta\text{H}$ (水化热)

矿渣中的活性 Al_2O_3 和 SiO_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应,产生水化硅酸钙、水化铝酸钙:

活性 $\text{Al}_2\text{O}_3 + m_1\text{Ca}(\text{OH})_2 + n_1\text{H}_2\text{O} \rightarrow m_1\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n_1\text{H}_2\text{O}$

活性 $\text{SiO}_2 + m_2\text{Ca}(\text{OH})_2 + n_2\text{H}_2\text{O} \rightarrow m_2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n_2\text{H}_2\text{O}$

$m_1\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n_1\text{H}_2\text{O}$ 和 $m_2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n_2\text{H}_2\text{O}$ 是矿渣具有胶凝性能的主要贡献者^[2]。过多的生石灰只会使试块中残存 CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,而 CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在结构体中的抗压强度较小,且抗侵蚀能力弱。据 XRD 分析可知,在掺量 14% 的石灰时,养护 28d 的试块(实验 9)没有出现 CaO 相。

水化铝酸钙在 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 离子的激发下与水化铝酸钙生成了钙矾石,其反应如下:

$m_1\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n_1\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} + n_2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (钙矾石)

石膏主要起硫酸盐激发作用,但在只加入石膏时,矿渣的活性并不能很好地被激发,物料只有很低的胶凝性能^[3]。只有在一定的碱性环境下,再配以一定量的石膏,矿渣的活性才能较为充分地发挥出来,并得到较高的强度。

从图 5 可知,矿渣的水化反应比较充分,只在局部可见到未反应的矿渣颗粒,C-S-H 凝胶体大体上呈网络状、针柱状、棉絮状彼此相连(图 5-a,5-b),未反应的矿渣颗粒与胶凝材料紧密结合在一起,生成的钙矾石交叉在 C-S-H 凝胶中(图 5-b)。随着反应不断地进行,剩余的空隙将由 C-S-H 凝胶不断填入,形成网络结构,使材料更加密实,从而提高材料的强度^[4-7]。

3 结 论

1. 在矿渣粉中加入 8% 的石膏、14% 的石灰,水

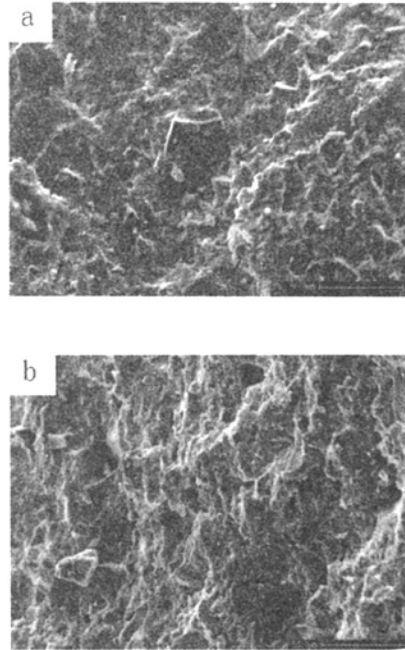


图5 实验9水化28d的SEM图

灰比为 0.28、蒸养温度为 80°C 时,可使矿渣胶凝材料养护 28d 的抗压强度达到 85MPa。

2. 矿渣胶凝材料主要水化产物为水化硅酸钙、针状钙矾石和 C-S-H 凝胶,正是这些水化产物之间的良好结合,使矿渣胶凝材料赋予高强度和优异的性能。

参考文献:

- [1] 廖俊萍. 矿渣微细粉商品混凝土在蒸养预制构件中的应用[J]. 混凝土,2004(7):58~60.
- [2] 周文献,谢友均,孙立军. 蒸养条件对超细粉煤灰混凝土强度的影响[J]. 混凝土,2003(6):35~37.
- [3] 孔祥文,王丹,隋智通. 矿渣胶凝材料的活性机理及高效激发剂[J]. 中国资源综合利用,2004(6):22~26.
- [4] 黄巧文. 碱矿渣的复合活性激发剂试验研究[J]. 混凝土,2006(2):66~69.
- [5] 陈友治,蒲心诚. 新型碱矿渣水泥研究[J]. 重庆建筑大学学报,1998,20(4):8~13.
- [6] S. C. Pal, A. Mukherjee and S. R. Pathak. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2003(33):1480~1486.
- [7] 李建平,刘凤梅,袁桂芳,倪文. 粉煤灰-CaO 胶凝体系的性能及其影响因素的研究[J]. 矿产综合利用,2006(3):43~46.

影响大掺量粉煤灰混凝土性能的因素分析

戴秋菊, 张力

(华北科技学院资源与环境工程系, 河北 廊坊 065201)

摘要:利用邯郸当地粉煤灰及当地产材料配制大掺量粉煤灰混凝土,通过正交试验,挑选合理的配合条件,找出影响大掺量粉煤灰混凝土的主要因素。结果表明,粉煤灰掺量和水胶比是影响大掺量粉煤灰混凝土的主要因素。

关键词:大掺量粉煤灰混凝土; 正交设计; 配合比; 影响因素

中图分类号:TU528; X773 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2007)03-0042-04

大掺量粉煤灰混凝土已越来越多的应用在桥梁、道路、水利、港口等工程中。混凝土配制中掺入粉煤灰,能降低混凝土材料成本、降低混凝土水化热、提高混凝土抗渗抗腐蚀等性能,也可节约水泥和处理电厂废弃物,因此具有重要的现实意义。

由于各地区粉煤灰及其他材料的性质不尽相同,配制粉煤灰混凝土的配合比也就有差别。在应用大掺量粉煤灰混凝土时,必须试验配制,找出合理的配合条件。

本研究利用邯郸当地粉煤灰及当地产材料配制大掺量粉煤灰混凝土,找出影响大掺量粉煤灰混凝土的主要因素,为当地大掺量粉煤灰混凝土的应用提供技术参考。

1 试验原材料及试验方案

1.1 试验原材料

(1)水泥:采用符合 ISO 标准要求的太行山牌 42.5R 普通硅酸盐水泥,具体性能指标符合配制要求。

(2)粉煤灰:本试验采用的粉煤灰为峰峰电厂产,经粉磨加工细度为 80 μm 筛余量 3.2%,其主要物理性能见表 1。

表 1 粉煤灰的物理性能

需水比 /%	烧失量 /%	含水量 /%	三氧化硫 /%
98	6.43	0.26	0.56

(3)细骨料:本地产细砂,细度模数为 2.55,表观密度 2.64g/cm³,含泥量 4.25%,级配符合规定要求。

(4)粗骨料:碎石,表观密度 2.71g/cm³,压碎指标 11.6%,级配符合规定要求。

(5)外加剂:高效减水剂 FDN,邯郸华冶生产。

Research on Influencing Factors of Compressive strength of the High-strength Slag Cementitious Material

YUAN Gui-fang, LI Jian-ping, NI Wen, CHEN De-ping
(University of Science and Technology Beijing, Beijing, China)

Abstract: The influencing factors of compressive strength of the alkali slag cementitious material prepared by slag, gypsum and quicklime under steam curing were investigated. The ratio of these feed materials and the condition of steam curing were optimized by the method of orthogonal design. The test results showed that under the conditions of the steam curing temperature is 80 $^{\circ}\text{C}$, the dosage of gypsum is 8%, the dosage of quicklime is 14%, the activation of slags can effective accomplished, and 28day's compressive strength of the cementitious material is above 85 MPa.

Key words: Slag cementitious material; Activator; Steam curing; High strength

收稿日期:2006-10-13

作者简介:戴秋菊(1967-),女,硕士,副教授,主要从事化学化工教学和研究工作。