

doi:10.12068/j.issn.1005-3026.2024.10.012

石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料性能及水化机理

王 营^{1,2,3}, 顾晓薇^{1,2,3}, 王 青^{1,2,3}, 胥孝川^{1,2,3}

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 辽宁省固废产业技术创新研究院, 辽宁 沈阳 110819;

3. 东北大学 智慧水利与资源环境科技创新中心, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 为分析石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料的性能及水化机理, 对不同质量分数的钢渣、石灰复合胶凝材料的力学性能和工作性能进行讨论, 并通过 XRD 等检测手段探究复合胶凝材料的水化产物、化学结构以及微观形貌. 研究表明: 石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料中钢渣最佳质量分数为 30%, 养护 28 d 抗压强度达到 32.3 MPa; 复合胶凝材料水化产物主要为 C-(A)-S-H 凝胶、水化碳铝酸钙、Ca(OH)₂、方解石, 其中 C-(A)-S-H 凝胶相互交错搭接为复合胶凝材料提供主要抗压强度; 石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料中钢渣质量分数在 20%~30% 时不会对胶凝材料中 C-(A)-S-H 凝胶生成量产生较大影响且可以促进矿渣水化; 适量钢渣具有充填效应使复合胶凝材料中微裂缝减少, 基体更加致密, 提高复合胶凝材料的力学性能.

关键词: 石灰; 矿渣-钢渣复合胶凝材料; 力学性能; 工作性能; 水化机理

中图分类号: TU 526 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2024)10-1459-10

Properties and Hydration Mechanism of Lime-Based Slag-Steel Slag Composite Cementitious Materials

WANG Ying^{1,2,3}, GU Xiao-wei^{1,2,3}, WANG Qing^{1,2,3}, XU Xiao-chuan^{1,2,3}

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Liaoning Institute of Technological Innovation in Solid Waste Utilization, Shenyang 110819, China; 3. Science and Technology Innovation Center of Smart Water and Resource Environment, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: GU Xiao-wei, E-mail: guxiaowei@mail.neu.edu.cn)

Abstract: To analyze the properties and hydration mechanism of lime-based slag-steel slag composite cementitious materials, discussions are conducted on the mechanical properties and working performance of the composite cementitious materials with different steel slag and lime mass fraction. Furthermore, detection methods such as XRD are employed to explore the hydration mechanism of the composite cementitious materials. The research results indicate that the optimal steel slag content in lime-based slag-steel slag composite cementitious materials is 30%. The compressive strength is 32.3 MPa after 28 d of maintenance. The primary hydration products of the composite cementitious materials are C-(A)-S-H gel, hydrocalumite, Ca(OH)₂, and calcite, among which the interlocking C-(A)-S-H gel provides the primary compressive strength for the composite cementitious materials. When the steel slag content in the composite cementitious materials ranges from 20% to 30%, it does not significantly affect the formation of C-(A)-S-H gel in the cementitious materials and can promote the hydration of slag. An appropriate amount of steel slag exhibits a filling effect, reducing microcracks in the composite cementitious materials, making the matrix more compact, and enhancing the mechanical properties of the composite cementitious materials.

Key words: lime; slag-steel slag composite cementitious material; mechanical property; working performance; hydration mechanism

波特兰水泥是当今世界上普及范围最广的建筑材料, 但波特兰水泥的生产过程所使用的

收稿日期: 2023-05-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52234004); 沈阳市科技局计划项目(22-322-3-02).

作者简介: 王 营(1995-), 男, 辽宁北票人, 东北大学博士研究生; 顾晓薇(1971-), 女, 辽宁凤城人, 东北大学教授, 博士生导师.

“两磨一烧”生产工艺具有高污染、高能耗等缺点.因此开发绿色低碳的胶凝材料替代水泥是当今的研究热点,与波特兰水泥相比,碱激发胶凝材料具有原料来源广、环境污染小等优点,近年来得到研究者广泛关注^[1-3].另一方面,我国2021年粗钢总产量达到10.33亿t,钢渣总产量超过1亿t,但我国钢渣利用率不足30%,且每年仍有约0.7亿t的钢渣未得到二次利用,大量堆存钢渣不仅占用土地而且对环境造成巨大污染,所以大规模消纳钢渣具有重要环境及经济效益^[4-5].钢渣中主要矿物相包括 C_2S 、 C_3S 、 C_2F 、 $f-CaO$ 、 $f-MgO$ 以及RO相等,因此在水泥、混凝土等建材领域具有潜在的应用价值^[6].

钢渣活性较低难以直接应用,因此常根据不同固体废弃物之间的互补属性,将钢渣与其他固体废弃物进行复配,借助不同固体废弃物之间的优势互补,表现出优于单独矿物掺和料的性能^[7].崔孝炜等^[8-9]采用脱硫石膏-钢渣-矿渣胶凝材料制备混凝土,研究了钢渣质量分数对混凝土抗压强度的影响,结果表明,随着钢渣质量分数的增加,脱硫石膏-钢渣-矿渣固废混凝土的抗压强度不断降低,但当钢渣质量分数小于30%时强度下降缓慢;Duan等^[10-11]采用钢渣-粉煤灰-脱硫石膏制备三元固废胶凝材料,并将其在高性能免烧透水砖方面进行工程应用;Zhao等^[12]采用NaOH模拟水泥碱性环境研究了钢渣和粒化高炉矿渣的水化叠加效应,表明钢渣的早期水化会提高孔溶液的pH值和电导率,促进矿渣火山灰反应中铝硅酸盐玻璃的溶解,同时矿渣火山灰反应对 $Ca(OH)_2$ 的消耗会促进钢渣的进一步水化;Chen等^[13]使用磨细高炉矿渣、钢渣掺入到半水磷石膏中,实验结果表明钢渣、矿渣的加入可以大幅度提高半水磷石膏的力学强度.

目前国内外研究人员对矿渣-钢渣基复合胶凝材料进行激发时,多使用水玻璃、NaOH等强碱以及脱硫石膏等硫酸盐作为碱性激发剂,但强碱激发剂往往存在胶凝材料凝结时间过快、运输储存安全性差等问题,硫酸盐会对环境造成污染,过量的硫酸盐也会侵蚀混凝土结构.因此,本文采用碱性相对较弱且对环境友好的石灰($Ca(OH)_2$)作为碱性激发剂制备石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料并采用单因素实验方法分析钢渣质量分数、石灰质量分数对复合胶凝材料抗压强度及工作性能的影响,通过XRD、傅里叶变换红外光谱(Fourier-transform infrared spectroscopy,

FT-IR)等检测手段探究复合胶凝材料的水化机理,为进一步优化石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料的抗压强度及工作性能打下基础.

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验中采用的石灰为天津致远化学试剂有限公司生产的 $Ca(OH)_2$ 分析纯试剂;矿渣为河北省石家庄市鑫钺矿产品提供的S95级粒化高炉矿渣;钢渣为河南省郑州市荣嵩新材料提供的转炉钢渣粉.具体成分见表1,原材料的XRD见图1,粒径分布如图2.

表1 材料化学组成成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of the material
(mass fraction) %

材料	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO
钢渣	13.24	4.35	25.12	3.6	37.35
矿渣	34.50	17.70	1.03	6.01	34.00

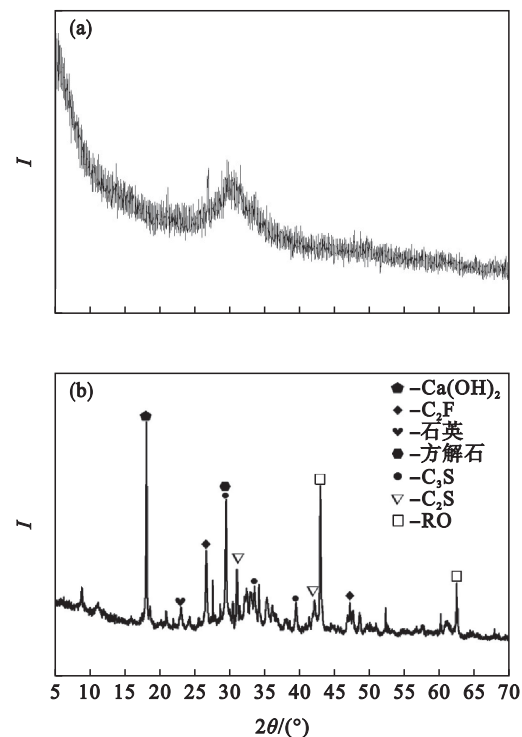


图1 原材料XRD谱

Fig. 1 XRD spectrum of raw materials

(a)—矿渣;(b)—钢渣.

实验选用钢渣为灰黑色粉末,成分较为复杂,主要有 C_3S 、 C_2S 、 $Ca(OH)_2$ 、 C_2F 、石英以及RO相(FeO 、 MnO 等),钢渣质地坚硬耐磨,钢渣中值粒径 D_{50} 为 $33.58\ \mu m$;矿渣粉为乳白色粉末,是

由炼铁高炉矿渣经水淬成粒粉磨而成.在图 1a 中 2θ 为 $20^\circ\sim 40^\circ$ 时, XRD 谱存在明显的“驼峰”,说明矿渣粉中含有潜在的水硬性物质,矿渣中值粒径较细为 $8.75\ \mu\text{m}$.

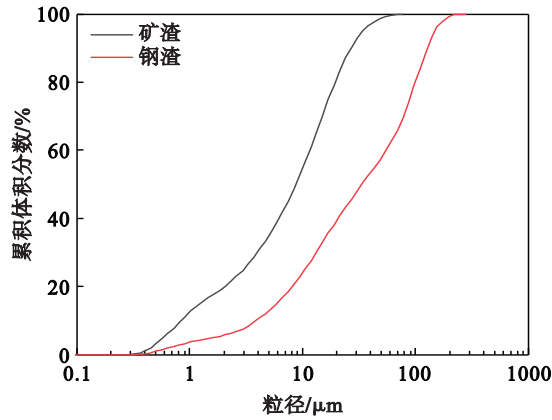


图 2 原材料粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of raw materials

1.2 实验方法与仪器

抗压强度采用单因素实验方法,经过前期大量预实验确定各种材料具体配合比如表 2 所示.

实验流程参考水泥净浆实验操作流程,具体如图 3 所示.将石灰、钢渣、矿渣按设计配比装入搅拌机中慢搅 3 min 后加水,慢搅 5 min 后注入 $40\ \text{mm}\times 40\ \text{mm}\times 40\ \text{mm}$ 的三联模具成型,放入温度为 $20\pm 2\ ^\circ\text{C}$ 的养护箱中养护 24 h 脱模.脱模后继续在养护箱中进行养护,养护至指定龄期后进行抗压强度测试.抗压强度测试每组 3 块试件,取 3 块试件平均值作为抗压强度.

表 2 复合胶凝材料抗压强度实验各种材料配合比
Table 2 Mix ratio of various materials in strength test of composite cementitious materials compressive

组号	石灰	钢渣	矿渣	水
T0	43.2	0	316.8	144
T1	43.2	36	280.8	144
T2	43.2	72	244.8	144
T3	43.2	108	208.8	144
T4	43.2	144	172.8	144
T5	54.0	108	198.0	144
T6	64.8	108	187.2	144



图 3 石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料实验流程

Fig. 3 Test flow chart of lime-based slag-steel slag composite cementitious material

新拌净浆流动度的测试参考水泥净浆扩展度测试方法,胶凝材料水胶比为 0.5,采用上口直径为 36 mm、下口直径为 60 mm、高度为 60 mm 的截锥圆模.

新拌净浆凝结时间测试参考水泥净浆凝结时间测定方法,使用维卡仪测定石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料的初凝时间与终凝时间.

按照钢渣质量分数变化梯度选取石灰质量分数为 12%,钢渣质量分数分别为 0, 20%, 40% 时的试件进行微观测试.测试样品具体制备方式

为将养护试块敲碎,选取中心部位碎块放置于无水乙醇中 24 h 终止水化,再将碎块放置于 $40\ ^\circ\text{C}$ 烘干箱中 24 h 进行烘干,烘干完成后选取上、下表面平整的小块用于 SEM 分析观察,其余碎块用玛瑙研钵磨细至 $0.075\ \text{mm}$ 以下后进行分析.

测试仪器及主要参数如下: X 射线衍射仪所用型号为 Rigaku Dmax Ultima+, 扫描范围 2θ 为 $5^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$; 水化产物化学键特征分析采用傅里叶红外光谱分析仪,所用型号为 Thermo Scientific Nicolet iS 20, 波数范围是

400~4 000 cm^{-1} ;采用高温热分析仪确定水化产物及其含水量,仪器型号为Netzsch STA 449 F3,测试温度为30~1 000 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;微观形貌分析采用扫描电子显微镜所用型号为TESCAN MIRA LMS.

2 实验结果

2.1 钢渣质量分数对复合胶凝材料抗压强度的影响

抗压强度是评价胶凝材料重要的指标之一,当石灰质量分数为12%,钢渣质量分数分别为0,10%,20%,30%,40%时,复合胶凝材料抗压强度如图4所示.

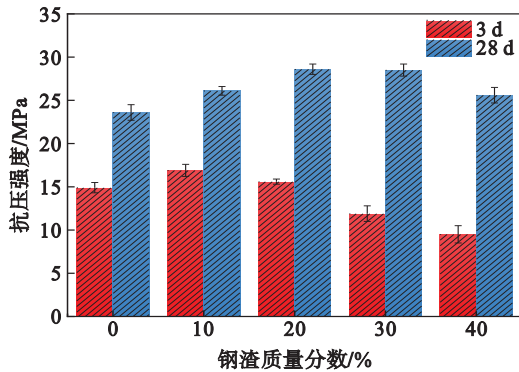


图4 不同钢渣质量分数的复合胶凝材料抗压强度
Fig. 4 Compressive strength of composite cementitious materials with different steel slag mass fractions

钢渣掺入对复合胶凝材料的抗压强度有较为显著的影响,钢渣促使复合胶凝材料抗压强度得到提升,特别是对复合胶凝材料后期强度有明显提高作用.复合胶凝材料早期(养护3 d)抗压强度在钢渣质量分数为10%时达到最大16.7 MPa,较未掺钢渣时抗压强度提高13.4%,而后随着钢渣质量分数的逐渐增加,抗压强度逐渐减小.此阶段由于钢渣的活性较低,参与反应的量较少,钢渣主要在矿渣颗粒之间起到物理充填、优化颗粒级配作用,钢渣水化对于复合胶凝材料抗压强度的贡献值较矿渣水化反应的贡献要小得多.当钢渣质量分数较大时,矿渣总量减少使复合胶凝材料早期抗压强度逐渐减小.复合胶凝材料后期(养护28 d)抗压强度在钢渣质量分数为20%~30%时达到最大,为28.5 MPa,较未掺钢渣时抗压强度提高20.7%.

2.2 石灰质量分数对复合胶凝材料抗压强度的影响

当钢渣质量分数为30%,石灰质量分数分别

为12%,15%,18%时,复合胶凝材料抗压强度如图5所示.

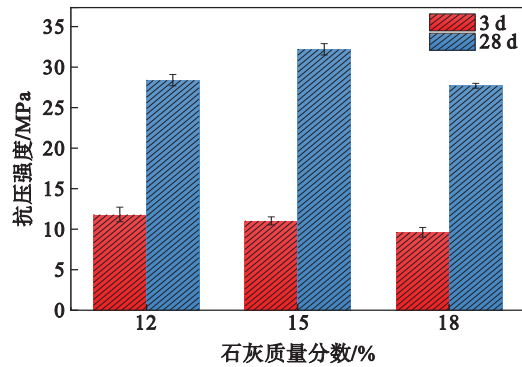


图5 不同石灰质量分数的胶凝材料抗压强度
Fig. 5 Compressive strength of cementitious materials with different lime mass fractions

石灰质量分数为12%~18%时对复合胶凝材料的前期与后期抗压强度影响不大.石灰质量分数为15%时,复合胶凝材料养护28 d的抗压强度略高于石灰质量分数为12%,18%的抗压强度,达到32.3 MPa,较石灰质量分数为12%,18%时复合胶凝材料抗压强度分别提高13.3%,16.2%,这主要是因为当石灰质量分数较低时,产生的 OH^- 有限,无法充分激发矿渣、钢渣;但当石灰质量分数过高时,过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会导致胶凝体系碱度过高,造成水化产物生成过多而在矿渣、钢渣表面抑制其继续水化,导致复合胶凝材料抗压强度降低^[14].

2.3 钢渣质量分数与石灰质量分数对新拌净浆流动度的影响

胶凝材料的流动性能对胶凝材料的使用起到不可忽略的作用,钢渣质量分数、石灰质量分数对复合胶凝材料流动性能的影响如图6和图7所示.

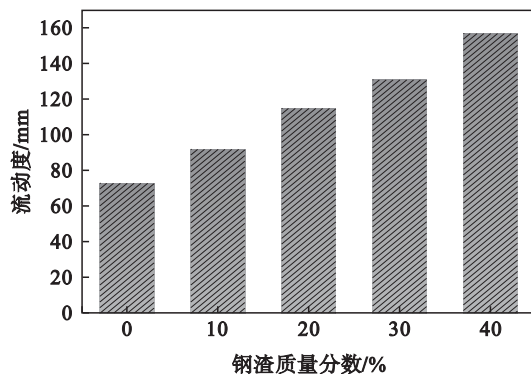


图6 钢渣质量分数对复合胶凝材料流动性能的影响
Fig. 6 Effect of steel slag mass fraction on fluidity of composite cementitious materials

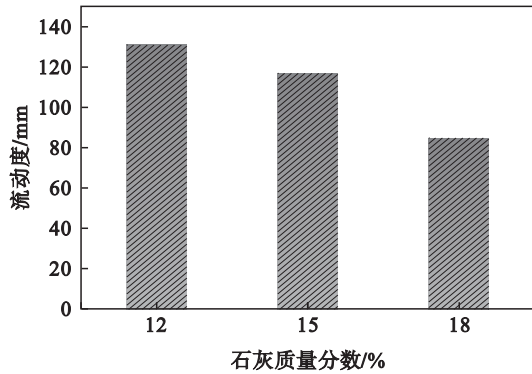


图7 石灰质量分数对复合胶凝材料流动性能的影响

Fig. 7 Effect of lime mass fraction on fluidity of composite cementitious materials

由图6可知,在石灰质量分数为12%时,随着钢渣质量分数的不断增加,胶凝材料的流动性能逐渐增加.未掺入钢渣时胶凝材料的流动度仅为73 mm,钢渣质量分数为20%时流动度增长至115 mm,当钢渣质量分数提升至40%时胶凝材料的流动性大幅度提升至157 mm,较未掺入钢渣时流动度提升115.1%.钢渣质量分数的增加导致胶凝材料流动度提升的主要原因是由于钢渣早期活性较低,主要在胶凝材料中起到填充作用,再加上钢渣粒径较矿渣粒径大,比表面积较小,钢渣的需水量较小,因此增强了复合胶凝材料的流动性能.

由于石灰具有疏松的晶体结构及静电作用容易生成孔、坑等微观结构,造成掺加石灰的胶凝材料往往具有较差的流动性能.由图7可知,当钢渣的质量分数为30%时,虽然石灰质量分数变化较小,但对胶凝材料的流动性能影响较大.当石灰质量分数为12%时,胶凝材料流动度为131 mm,但当石灰质量分数上升到18%时,流动度下降至85 mm,下降幅度达到35.1%.因此,石灰基矿渣-钢渣胶凝材料中石灰质量分数的控制对于流动性能的影响至关重要,不可忽略.

2.4 钢渣质量分数与石灰质量分数对新拌净浆凝结时间的影响

凝结时间对胶凝材料的使用具有非常重要的意义,钢渣质量分数、石灰质量分数对复合胶凝材料的凝结时间如图8和图9所示.由图8和图9可知,当石灰质量分数为12%时,随着钢渣质量分数的不断增加,胶凝材料的凝结时间逐渐延长.钢渣质量分数为40%时,胶凝材料初凝时间为420 min,终凝时间为500 min,较未掺入钢渣时初凝时间延长75.0%,终凝时间延长51.5%.钢渣

的掺入导致胶凝材料的凝结时间延长主要是由于钢渣的早期活性较低,起到了缓凝的作用.

当钢渣质量分数为30%,凝结时间随着石灰的质量分数增加而逐渐缩短,石灰质量分数为18%时的初凝时间为240 min、终凝时间为300 min,较石灰质量分数为12%时初凝时间缩短28.4%,终凝时间缩短29.4%.石灰掺入导致胶凝材料凝结时间缩短主要是由于石灰增强了水溶液碱性,使胶凝材料解聚缩聚速度加快,进而凝结时间更快.

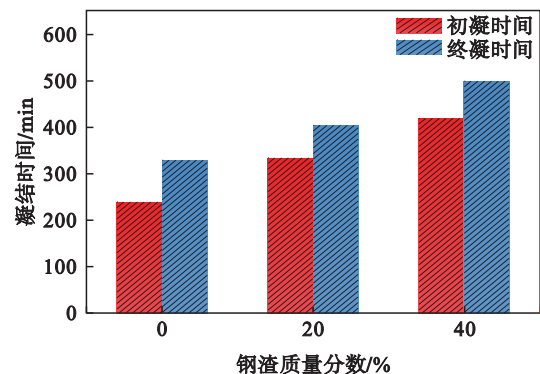


图8 钢渣质量分数对复合胶凝材料凝结时间的影响

Fig. 8 Effect of steel slag mass fraction on setting time of composite cementitious materials

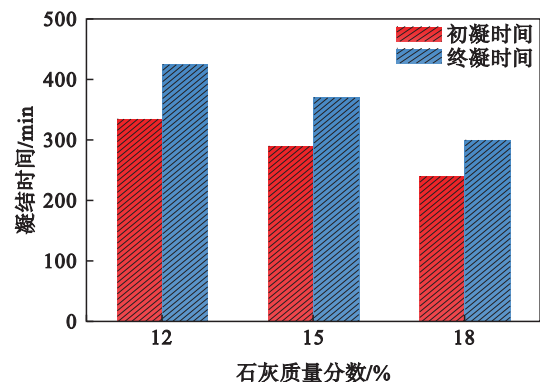


图9 石灰质量分数对复合胶凝材料凝结时间的影响

Fig. 9 Effect of lime mass fraction on setting time of composite cementitious materials

3 石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料水化特征

3.1 胶凝材料水化产物分析

当养护龄期为3 d, 28 d, 钢渣质量分数分别为0, 20%, 40%时,复合胶凝材料的XRD如图10所示.由图10可知,钢渣质量分数为0, 20%, 40%时并未改变复合胶凝材料的水化产物类型,在不同钢渣质量分数时水化产物均为C-(A)-S-H凝胶、

水化碳铝酸钙 $\text{Hc/Mc}(\text{Hc}-\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}, \text{Mc}-\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}), \text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及方解石. 其中, 2θ 在 $25^\circ \sim 35^\circ$ 之间, 显示出明显的驼峰, 为复合胶凝材料中无定形的 C-(A)-S-H 凝胶^[15-16], 为复合胶凝材料提供主要的抗压强度; 2θ 在 11° 附近的水化产物主要是 Hc/Mc, 水化碳铝酸钙的生成主要是由于复合胶凝材料中的 SO_4^{2-} 含量不足生成了单硫型钙矾石, 单硫型钙矾石属于类水滑石结构, 容易与复合胶凝材料中的碳酸盐水化反应, 生成水化碳铝酸钙^[17]. 随着钢渣的加入, Hc/Mc 的衍射峰强度逐渐增加, 表明钢渣的加入导致 Hc/Mc 生成量逐渐增多, 这是由于钢渣的加入增加了胶凝材料中碳酸盐的含量; 复合胶凝材料中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰主要是原材料中的石灰以及钢渣水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^[12]; 方解石的衍射峰强度随着钢渣质量分数的增加逐渐增强, 方解石由两部分组成, 一部分是由原材料引入, 另一部分是由石灰和钢渣在试样制备时与空气中的 CO_2 发生碳化反应而得^[18-19].

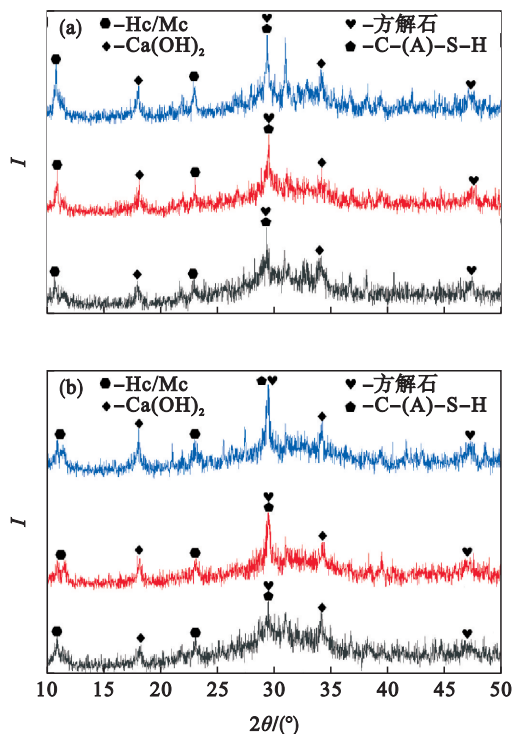


图 10 复合胶凝材料的 XRD 谱

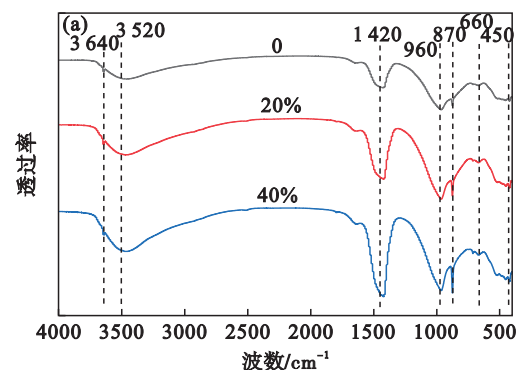
Fig. 10 XRD spectra of composite cementitious materials

(a) 养护龄期 3 d; (b) 养护龄期 28 d.

3.2 胶凝材料化学结构分析

为了进一步探究石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料的水化反应特性, 采用 FT-IR 光谱对复合胶

凝材料样品进行化学结构表征. 养护龄期为 3 d, 28 d, 钢渣质量分数分别为 0, 20%, 40% 时的复合胶凝材料的质量分数如图 11 所示. 由养护 3 d, 28 d 复合胶凝材料的 FT-IR 光谱结果可知, 复合胶凝材料在 3640 cm^{-1} 处存在了一个吸收峰, 对应的是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中 O—H 的伸缩振动^[14], 随着钢渣的加入, 胶凝材料在 3640 cm^{-1} 处的振动逐渐增强, 表明钢渣的加入提高了胶凝材料中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量; 3520 cm^{-1} 附近的吸收峰是 H—O—H 键拉伸振动和弯曲振动^[20], 主要由胶凝材料中 C-(A)-S-H 凝胶中结合水的羟基引起; 1640 cm^{-1} 附近的吸收峰是 C-(A)-S-H 凝胶中的结合水羟基弯曲振动引起的^[20], 胶凝材料养护 3 d 时并未观察到明显的 H—O—H 键拉伸振动, 但在养护 28 d 时则振动较为明显, 说明复合胶凝材料中产生了更多的 C-(A)-S-H 凝胶; 1420 cm^{-1} 附近的谱带是方解石中 C—O 键的振动引起的^[20], 可以看到养护龄期为 3 d, 28 d 的复合胶凝材料在 1420 cm^{-1} 附近的弯曲振动随着钢渣质量分数的增加而明显增加, 说明钢渣的加入使复合胶凝材料中存在着更多的碳酸钙, 这与 XRD 检测结果相互印证; 960 cm^{-1} 附近的吸收峰, 为 Si—O—T (T 表示 Si, Al) 不对称拉伸振动产生^[21], 对应为复合胶凝材料中生成了 C-(A)-S-H 凝胶; 870 cm^{-1} 附近吸收峰是 Al—O—H 基团拉伸振动引起的^[21], 表明胶凝材料中矿渣、钢渣的铝相被消耗, 参与反应生成水化碳铝酸钙, 从图中可以看到, 随着钢渣质量分数的增加, 不同养护龄期的复合胶凝材料中不对称拉伸明显增加, 说明随着钢渣质量分数的增加生成了更多的水化碳铝酸钙, 这与 XRD 检测结果相一致; 660 cm^{-1} 左右出现的微弱吸收峰为 Al—O 振动谱带^[22], 可能是复合胶凝材料中 C-S-H 凝胶中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代形成 C-A-S-H 凝胶引起的; 450 cm^{-1} 左右出现的吸收谱带由 Si—O—Si 面内弯曲振动引起^[23], 对应水化产物为 C-(A)-S-H 凝胶.



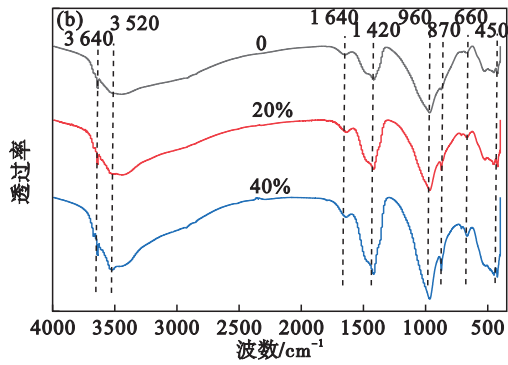


图 11 复合胶凝材料 FT-IR 光谱

Fig. 11 FT-IR spectra of composite cementitious material

(a)—养护龄期 3 d; (b)—养护龄期 28 d.

3.3 胶凝材料热分析

图 12 为不同钢渣质量分数养护 28 d 复合胶凝材料的热重-差示扫描量热法(TG-DSC)分析. 在无钢渣复合胶凝材料中在 72.69 °C, 434.44 °C, 673.84 °C 处存在 3 个吸热峰, 在 845.95 °C, 905.79 °C 处有两个放热峰, 其中 72.69 °C, 434.44 °C 处的吸热峰主要是 C-(A)-S-H 凝胶、水化碳铝酸钙脱水导致的, 434.44 °C 处的吸热峰是 Ca(OH)₂ 分解产生, 673.84 °C 处的吸收峰为方解石分解形成的, 845.95 °C 以及 905.79 °C 对应为水化 C-(A)-S-H 凝胶转变成 β-硅灰石的特征峰^[24-25].

钢渣质量分数分别为 20%, 40% 的复合胶凝材料由室温上升到 250 °C 的过程中存在细小的吸热峰并伴有较多的质量损失, 说明掺有钢渣的复合胶凝材料中有大量的 C-(A)-S-H 凝胶、水化碳铝酸钙, 430 °C 左右的吸热峰较为明显, 这是由于 Ca(OH)₂ 分解产生的, 600~700 °C 之间的吸收峰为方解石分解, 在 900 °C 左右的放热峰为水化 C-(A)-S-H 凝胶转变成 β-硅灰石的特征峰.

在测试温度由室温上升到 1 000 °C 的过程中, 未掺有钢渣、掺有 20% 钢渣以及掺有 40% 钢渣的复合胶凝材料质量损失分别为 20.93%, 22.47% 以及 22.12%, 说明在钢渣质量分数为 20%, 40% 时, 复合胶凝材料存在更多的水化产物. C-(A)-S-H 凝胶、水化碳铝酸钙在 60 °C 时开始脱水, 并在 250 °C 时结束, 在未掺钢渣、钢渣质量分数为 20%, 40% 时, 60~250 °C 之间的质量损失率分别为 9.22%, 8.72%, 8.99%, 钢渣掺入 20%, 40% 时失重率较未掺钢渣时分别减小 5.4%, 2.5%, 说明适量的钢渣加入不会对复合胶凝材料中的 C-(A)-S-H 凝胶、水化碳铝酸盐生

成量产生较大影响, 这一点与 XRD, FT-IR 光谱表征相一致; 400~600 °C 为 Ca(OH)₂ 分解造成的质量损失, 钢渣质量分数为 0, 20%, 40% 时, 在 400 °C~600 °C 之间的质量损失率分别为 1.83%, 1.89%, 2.18%, 钢渣的掺入使 Ca(OH)₂ 的生成量略高, 这与 FT-IR 光谱分析具有一致性; 在 600~800 °C 时, 未掺钢渣、钢渣质量分数为 20%, 40% 时分别失重 1.2%, 2.25%, 2.97%, 说明随着钢渣质量分数逐渐增加, 复合胶凝材料中存在更多的方解石, 与 XRD, FT-IR 光谱分析结果一致.

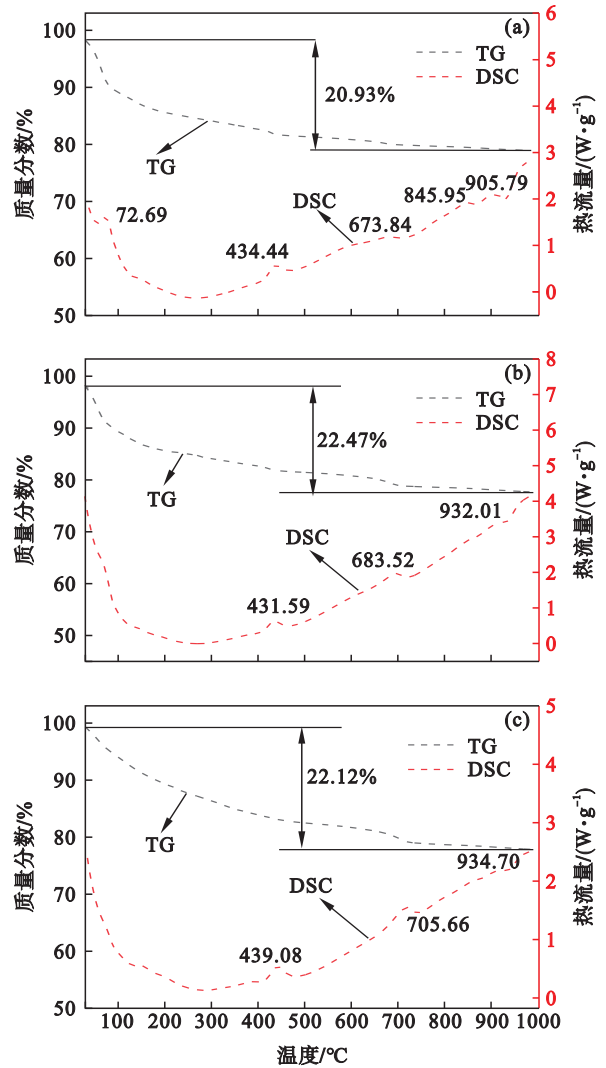


图 12 不同钢渣质量分数的复合胶凝材料的热分析

Fig. 12 Thermal analysis of composite cementitious materials with different steel slag mass fraction (a)—无钢渣; (b)—20% 钢渣; (c)—40% 钢渣.

3.4 胶凝材料微观形貌

图 13 为不同钢渣质量分数的复合胶凝材料养护 28 d 的扫描电子显微(SEM)图. 从图 13 中可以看到, 3 种钢渣质量分数的复合胶凝材料微观外貌均在复合胶凝材料中存在大量的类蜂窝状

和网状的 C-(A)-S-H 凝胶相互交织搭结,附着在不同反应程度的矿渣颗粒和钢渣颗粒上将其紧密胶结在一起形成致密的整体,在胶凝体系中,C-(A)-S-H 凝胶主要提供抗压强度.其中未水化的钢渣颗粒在复合胶凝材料中还起着填充作用.从图 13 中可以看到,在未掺入钢渣的胶凝材料结石体上存在微裂缝;但是当钢渣质量分数为 20% 时,结石体上的微裂缝减少,这说明适量钢渣的加入可以使复合胶凝材料的结石体更加致密,进而提高胶凝材料的力学强度;但当钢渣质量分数持续加大时,结石体又出现较多的微裂缝,表明较大质量分数的钢渣使胶凝材料微观结构出现劣化.这主要是由于适量的钢渣加入后,一部分钢渣颗粒作为骨料填充在复合胶凝材料结石体的缝隙中,使得结石体更加致密,钢渣原料中的 CaCO_3 还可以发挥“成核效应”,为 C-(A)-S-H 凝胶的生成提供更多的成核位点,生成更多的水化产物填充孔隙^[26].

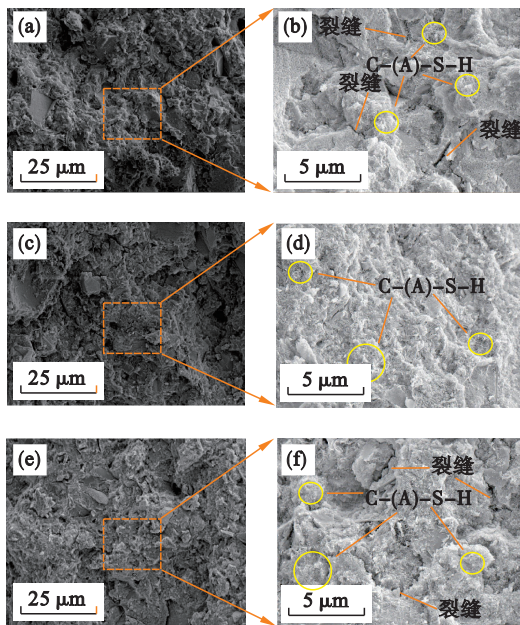


图 13 不同钢渣质量分数复合胶凝材料的 SEM 图
Fig. 13 SEM images of composite cementitious materials with different steel slag mass fraction
(a), (b)—无钢渣; (c), (d)—20% 钢渣;
(e), (f)—40% 钢渣.

结合图 14 可知,复合胶凝材料中还存在大量六方片状的未水化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,这与 XRD, FT-IR 光谱, TG-DSC 的分析结果相互印证,存在的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可以保持胶凝材料的碱度,能够使复合胶凝材料水化反应持续进行下去,不同反应程度与尺寸的钢渣颗粒也能够促进矿渣的持续水化,因此随着养护龄期的增加复合胶凝材料抗压强

度也逐渐增大.

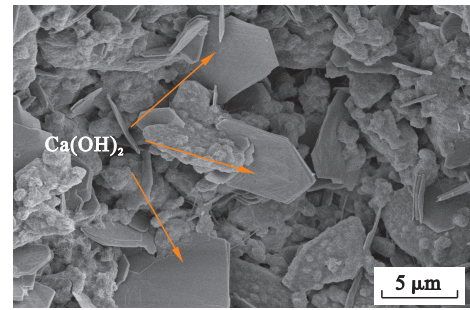
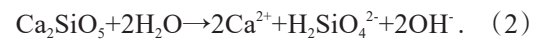
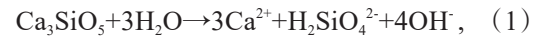


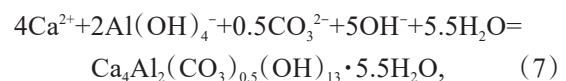
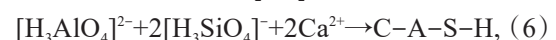
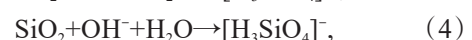
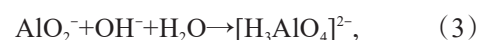
图 14 石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Fig. 14 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in lime-based slag-steel slag composite cementitious materials

4 石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料水化机理

钢渣早期水化反应缓慢,主要起到物理填充作用造成了复合胶凝材料早期强度较低.水化后期钢渣逐渐开始参与水化,钢渣中的 C_2S , C_3S 等活性组分逐渐溶解,主要反应方程式为^[27]



石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料主要生成产物可以通过 XRD, FT-IR 光谱, TG-DSC 以及 SEM 确定,伴随石灰不断电离以及钢渣水化的进行,复合胶凝材料溶液的 pH 逐渐增大,矿渣开始发生水化反应.矿渣富钙表层开始释放出大量的钙离子、硅氧四面体和少量的铝氧四面体,在碱性环境中 Si—O, Al—O 键发生断裂,活性硅、铝离子不断解离进入液相,生成水化产物 $[\text{H}_3\text{AlO}_4]^{2-}$ 与 $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$. 为了保持电荷平衡,液相 H_2O 开始电离成 H^+ 与 OH^- , 溶液中这些离子与矿渣、钢渣中解离出的钙离子重新生成 C-S-H 凝胶, C-S-H 中部分硅离子被铝离子替代生成了更加致密的 C-A-S-H. 另外,铝离子还与矿渣中电离出的 SO_4^{2-} 生成钙矾石,但由于石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料中 SO_4^{2-} 含量较少,后又与复合胶凝材料中的 CO_3^{2-} 发生交换,生成水化碳铝酸钙.石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料主要水化反应方程式为



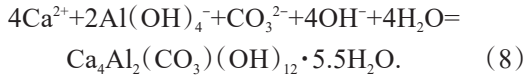


图 15 和表 3 是石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料中 C-(A)-S-H 凝胶的 EDS 点扫描图像以及主要元素的质量分数,可以看出胶凝材料的 C-(A)-S-H 凝胶中主要含有 Ca, Si, Al, O, Mg 等元素,其中 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 约为 4,依据 Taylor 结构模型 ($n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 是否大于 2) 属于 II 型 C-(A)-S-H 凝胶^[28],复合胶凝材料中 C-(A)-S-H 凝胶 Ca/Si 比较高的原因是复合胶凝材料中加入了石灰,石灰增加了胶凝材料中的 Ca^{2+} 的浓度.

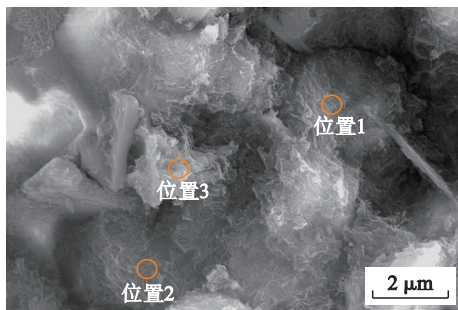


图 15 石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料中 C-(A)-S-H 凝胶 EDS 点扫描位置

Fig. 15 EDS spot scanning position of C-(A)-S-H gel in lime-based slag-steel slag composite cementitious materials

表 3 复合胶凝材料中 C-(A)-S-H 凝胶主要元素的质量分数

Table 3 Mass fraction of main elements of C-(A)-S-H gel in composite cementitious materials %

位置	Ca	Si	Al	Mg	S
1	48.92	7.08	2.14	0.65	0.55
2	39.36	8.68	2.99	1.16	0.67
3	32.81	4.83	6.77	0.91	2.32

结合 3.1 节、3.2 节以及 3.3 节的 XRD, FT-IR 光谱以及 TG-DSC 实验结果可知,养护 28 d 龄期的试件在不同钢渣质量分数的 C-(A)-S-H 凝胶等主要力学强度贡献水化产物生成量并未大量减少,这主要是由于钢渣后期水化产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 C-S-H 凝胶,且 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会进一步促进矿渣二次水化,因此保障了 C-(A)-S-H 凝胶等主要强度贡献水化产物在养护后期迅速增多,这也是造成适量的钢渣掺入会大幅度提高复合胶凝材料后期力学强度的原因.但钢渣的早期活性较差,较大质量分数的钢渣加入会导致复合胶凝材料的早期力学强度急剧下降,甚至无法成形.由 SEM 可知,适量的钢渣加入还可以起到使复合胶

凝材料内部均匀水化、发挥物理填充作用,使胶凝材料结石体微裂缝减少,材料更加致密,因此会在一定质量分数下提高复合胶凝材料的力学强度.随着钢渣的不断掺入,产生了更多的方解石,这是由于钢渣原料中含有一部分方解石,石灰、钢渣中的 C_2S 及 C_3S 矿物在试样制备时均可与空气中的 CO_2 气体发生碳化反应生成少量方解石,参与到浆体孔隙的填充之中发挥“成核效应”,对复合胶凝材料的硬化过程有促进作用.图 16 给出了石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料水化反应机理图.

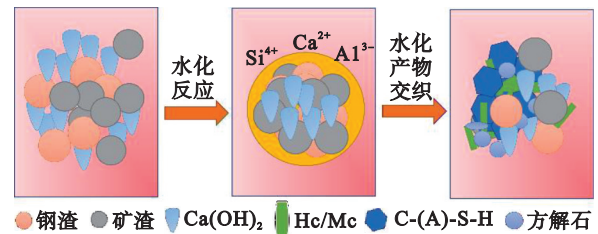


图 16 石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料水化反应机理
Fig. 16 Hydration reaction mechanism of lime-based slag-steel slag composite cementitious material

5 结 论

1) 钢渣的早期活性较低且比表面积较小,等质量代替矿渣加入到复合胶凝材料中会提高流动性能,延长凝结时间;石灰疏松的晶体结构以及静电作用会降低复合胶凝材料的流动性能,碱性的增强会缩短凝结时间;随着钢渣质量分数、石灰质量分数的增加,胶凝材料抗压强度均呈现出先增大后减小,钢渣主要对复合胶凝材料后期强度起到贡献;复合胶凝材料中钢渣的最佳质量分数为 30%;当钢渣质量分数为 30%、石灰质量分数为 15% 时,复合胶凝材料养护 28 d 抗压强度达到 32.3 MPa.

2) 石灰基矿渣-钢渣复合胶凝材料主要水化产物为 C-(A)-S-H 凝胶、水化碳铝酸钙、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、方解石;钢渣质量分数为 20%~30% 时不会对复合胶凝材料的 C-(A)-S-H 凝胶生成量产生较大影响.

3) C-(A)-S-H 凝胶相互搭结交联附着在不同反应程度的矿渣颗粒和钢渣颗粒上,将其紧密胶结在一起形成致密的整体,为复合胶凝材料提供抗压强度;适量钢渣的掺入产生的“填充效应”与“成核效应”使结石体微裂缝减少,材料更加致密,但钢渣质量分数过高会使胶凝材料结石体微观结构发生劣化.

参考文献:

- [1] Yang K H, Song J K, Song K I. Assessment of CO₂ reduction of alkali-activated concrete [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 39: 265–272.
- [2] Wang J, Wang J X, Huang Y, et al. Preparation of alkali-activated slag-fly ash-metakaolin hydroceramics for immobilizing simulated sodium-bearing waste [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(5): 1393–1399.
- [3] Davidovits J. Geopolymers and geopolymeric materials [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1989, 35(2): 429–441.
- [4] O'Connor J, Nguyen T B T, Honeyands T, et al. Production, characterisation, utilisation, and beneficial soil application of steel slag: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126478.
- [5] Shi C H, Wang X C, Zhou S, et al. Mechanism, application, influencing factors and environmental benefit assessment of steel slag in removing pollutants from water: a review [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 47: 102666.
- [6] Han F H, Zhang Z Q. Properties of 5-year-old concrete containing steel slag powder [J]. *Powder Technology*, 2018, 334: 27–35.
- [7] Muhmood L, Vitta S, Venkateswaran D. Cementitious and pozzolanic behavior of electric arc furnace steel slags [J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(2): 102–109.
- [8] 崔孝炜, 倪文, 任超. 钢渣矿渣基全固废胶凝材料的水化反应机理 [J]. *材料研究学报*, 2017, 31(9): 687–694. (Cui Xiao-wei, Ni Wen, Ren Chao. Hydration reaction mechanism of slag-based solid waste cementitious materials [J]. *Journal of Materials Research*, 2017, 31(9): 687–694.)
- [9] 李颖, 吴保华, 倪文, 等. 矿渣-钢渣-石膏体系早期水化反应中的协同作用 [J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2020, 41(4): 581–586. (Li Ying, Wu Bao-hua, Ni Wen, et al. Synergies in early hydration reaction of slag-steel slag-gypsum system [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2020, 41(4): 581–586.)
- [10] Duan S Y, Liao H Q, Cheng F Q, et al. Investigation into the synergistic effects in hydrated gelling systems containing fly ash, desulfurization gypsum and steel slag [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 187: 1113–1120.
- [11] Duan S Y, Liao H Q, Song H P, et al. Performance improvement to ash-cement blocks by adding ultrafine steel slag collected from a supersonic steam-jet smasher [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 212: 140–148.
- [12] 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.
- [13] Chen P, Ma B G, Tan H B, et al. Improving the mechanical property and water resistance of β -hemihydrate phosphogypsum by incorporating ground blast-furnace slag and steel slag [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 344: 128265.
- [14] Wu M, Zhang Y S, Jia Y T, et al. Influence of sodium hydroxide on the performance and hydration of lime-based low carbon cementitious materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 200: 604–615.
- [15] Zhang W, Hao X S, Wei C, et al. Synergistic enhancement of converter steelmaking slag, blast furnace slag, bayer red mud in cementitious materials: strength, phase composition, and microstructure [J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 60: 105177.
- [16] Zhang W, Liu X M, Zhang Z Q, et al. Synergic effects of circulating fluidized bed fly ash-red mud-blastfurnace slag in green cementitious materials: hydration products and environmental performance [J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 58: 105007.
- [17] Matschei T, Lothenbach B, Glasser F P. The AFm phase in Portland cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(2): 118–130.
- [18] 曹伟达, 杨全兵. 碳化养护对钢渣-熟石灰固碳砖耐久性的影响 [J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(3): 324–331. (Cao Wei-da, Yang Quan-bing. Effect on carbonization curing on durability of carbon fixing steel slag-hydrated lime brick [J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(3): 324–331.)
- [19] An Q, Pan H M, Zhao Q X, et al. Strength development and microstructure of sustainable geopolymers made from alkali-activated ground granulated blast-furnace slag, calcium carbide residue, and red mud [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 356: 712–721.
- [20] 徐东, 倪文, 汪群慧, 等. 碱渣复合胶凝材料制备无熟料混凝土 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2020, 52(8): 151–160. (Xu Dong, Ni Wen, Wang Qun-hui, et al. Preparation of non-clinker concrete using alkaline residue composite cementitious materials [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2020, 52(8): 151–160.)
- [21] Guo W C, Zhao Q X, Sun Y J, et al. Effects of various curing methods on the compressive strength and microstructure of blast furnace slag-fly ash-based cementitious material activated by alkaline solid wastes [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 357: 129397.
- [22] Lodeiro I G, Macphee D E, Palomo A, et al. Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FT-IR analysis [J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(3): 147–153.
- [23] Wu M, Zhang Y S, Jia Y T, et al. Effects of sodium sulfate on the hydration and properties of lime-based low carbon cementitious materials [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 220: 677–687.
- [24] Zhao W Y, Guo Q Q, Do X Q, et al. Impact response of steel-concrete composite panels: experiments and FE analyses [J]. *Steel and Composite Structures*, 2018, 26(3): 255–263.
- [25] 苏运辉, 徐家兴, 张立刚, 等. 偏高岭土对大掺量石灰石粉水泥抗氯离子渗透性能的影响 [J]. *铁道科学与工程学报*, 2023, 20(10): 3779–3788. (Su Yun-hui, Xu Jia-xing, Zhang Li-gang, et al. Effect of metakaolin on the resistance to chloride ion permeability of cement with high-volume of limestone powder [J]. *Journal of Railway Science and Engineering*, 2023, 20(10): 3779–3788.)
- [26] 倪文, 李颖, 许成文, 等. 矿渣-电炉还原渣全固废胶凝材料的水化机理 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2019, 50(10): 2342–2351. (Ni Wen, Li Ying, Xu Cheng-wen, et al. Hydration mechanism of blast furnace slag-reduction slag based solid waste cementing materials [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2019, 50(10): 2342–2351.)
- [27] Vincent M, Sandrine-Garid B, Isabelle D B. The influence of an ion-exchange resin on the kinetics of hydration of tricalcium silicate [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40: 1459–1464.
- [28] Taylor H F W, Turner A B. Reactions of tricalcium silicate paste with organic liquids [J]. *Cement and Concrete Research*, 1987, 17(4): 613–623.