

DOI:10.11918/202302068

激发剂对钢渣水泥的活化及作用机理

张少峰¹, 牛荻涛^{1,2}, 罗大明^{1,2}, 王艳^{2,3}

(1. 西安建筑科技大学 土木工程学院, 西安 710055; 2. 省部共建绿色建筑国家重点实验室(西安建筑科技大学), 西安 710055; 3. 西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘要: 为考察不同碱性激发剂对钢渣水泥性能的影响, 开展碱性激发剂(水玻璃、 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 、 NaOH)对钢渣水泥宏观力学性能影响的试验研究, 并采用水化热测试、X射线衍射(XRD)、热重分析(DSC-TG)、扫描电子显微镜(SEM)和压汞试验(MIP)对其微观结构进行研究。结果表明: 碱性激发剂提高钢渣水泥早期水化时孔隙液的碱度, 加速钢渣玻璃体解聚并生成 H_3SiO_4^- 和 $\text{H}_3\text{AlO}_4^{2-}$, 增大体系反应速率, 加速C-S-H凝胶和沸石类产物的形成, 从而宏观上表现为凝结时间降低, 诱导期缩短, 反应热峰值和累计放热量增加, 早期强度提高; 激发剂对钢渣水泥性能的影响与其分子结构有关, 影响顺序由大到小依次为水玻璃、 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 和 NaOH ; 水玻璃不仅可增大钢渣水泥早期水化时液相的碱度, 同时激发剂中的 SiO_3^{2-} 可与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应, 生成水化产物C-S-H凝胶。掺入碱性激发剂可促进钢渣水泥水化反应的进行, 有助于钢渣水泥力学性能与微观结构致密性的提升。

关键词: 碱性激发剂; 钢渣; 复合胶凝体系; 水化特性; 微观结构

中图分类号: TU375

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2024)01-0165-08

Activation of activator on steel slag-cement and its hydration mechanism

ZHANG Shaofeng¹, NIU Ditao^{1,2}, LUO Daming^{1,2}, WANG Yan^{2,3}

(1. College of Civil Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. State Key Lab of Green Building in Western China (Xi'an University of Architecture and Technology), Xi'an 710055, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: To study the influence of the alkaline activator on the performance of steel slag cement, the effects of alkaline activators (water glass, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$, NaOH) on the macroscopic mechanical properties of steel slag cement are studied in this article. Further, the microscopic characteristic is investigated by hydration heat release, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (DSC-TG), scanning electron microscope (SEM) and mercury intrusion porosimetry test (MIP). The results show that the alkaline activators increased the basicity in the early hydration liquid phase of steel slag cement, accelerating depolymerization of steel slag vitreous to produce H_3SiO_4^- and $\text{H}_3\text{AlO}_4^{2-}$, improving the reaction rate, facilitating the formation of C-S-H gel and zeolite products, which is manifested by the shortening of setting time and induction period, the increase of reaction heat, cumulative heat release and early mechanical strength; the influence of alkaline activators on the properties of steel slag cement is related to its molecular structure of activators, and the order of influence was water glass, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$, NaOH in descending order; Water glass could increase the alkalinity of liquid phase in steel slag cement, and the SiO_3^{2-} could react with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to produce C-S-H gel. The addition of alkaline activators can promote the hydration reaction of steel slag cement, which is helpful to the improvement of the mechanical properties and the compactness of the microstructure of steel slag cement.

Keywords: alkaline activator; steel slag; composited cementitious system; hydration property; microstructure

钢渣是炼钢过程中排出的固体废弃物, 其成分为过烧硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)、RO相(CaO-FeO-MgO-MnO 固溶体)、铁铝酸钙(C_4AF)及钙镁橄榄石等^[1]。中国每年产生钢渣约1亿吨, 但

有效利用率仅为22%, 钢渣的堆放和填埋不仅占有大量土地, 而且易造成环境污染^[2]。为提高钢渣的使用率和实现水泥工业的降耗、节能和减排, 钢渣常被用作水泥混合材或混凝土掺合料^[3]。钢渣作为

收稿日期: 2023-02-28; 录用日期: 2023-05-04; 网络首发日期: 2023-06-27

网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/23.1235.T.20230625.1702.002.html>

基金项目: 国家自然科学基金(52078413, 52278217); 国家优秀青年科学基金(52222806); 陕西省杰出青年科学基金(2022JC-20)

作者简介: 张少峰(1987—), 男, 博士研究生; 牛荻涛(1963—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 牛荻涛, niuditao@163.com

水泥混合材或矿物掺和料时常存在以下 3 个问题^[4]:钢渣中矿物结晶完整,缺陷少,导致其活性较低;钢渣中的惰性组分(如 Fe_3O_4 和 RO 相)含量多;钢渣中含有一定量的 f-CaO 和 f-MgO,影响水泥和混凝土的体积稳定性。目前,钢厂的热闷工艺^[5]可充分消解钢渣中 f-CaO 和 f-MgO,为其建材资源化提供保证。为提高钢渣的早期水化进程,常采用机械激发、高温激发和化学激发提高其活性。机械激发可减少钢渣矿物晶体的尺寸,使矿物晶体的晶格错位,但当比表面积超过 $500\text{ m}^2/\text{kg}$ 时,因可磨性差,导致能源消耗和成本增加。高温激发使钢渣中 Si-O 和 Al-O 键断裂,并有利于钢渣玻璃体网格结构的解聚,但不宜用于混凝土的现场制备。所以常采用化学试剂提升钢渣活性,如王强^[6]研究表明碱性环境有利于钢渣中玻璃体的解体,重新缩聚形成沸石类水化产物;张长森等^[4]发现钠盐(NaAlO_2 , Na_2SO_4 , Na_2SiO_3)可提高钢渣水泥早期水化特性;Singh 等^[7]发现 Na_2SiO_3 不仅可提高钢渣水泥的早期水化反应,且增多水化产物中 C-S-H 凝胶的含量。碱性激发剂虽可提升钢渣及钢渣水泥的早期活性,但鲜见碱性激发剂对钢渣水泥水化反应、凝结时间、强度、水化产物及影响机制的系统研究。

为探究碱性激发剂对钢渣水泥早期水化进程、水化特性和微结构的影响,选取水玻璃、NaOH 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 作为激发剂,通过测试净浆的流动度、凝结时间和胶砂强度研究碱性激发剂对钢渣水泥宏观性能的影响;采用水化热、XRD、SEM 和 MIP 分析碱性激发剂对钢渣水泥微结构的影响机理。

1 试 验

1.1 原材料

水泥(P·O 42.5)由陕西秦岭水泥西安有限公司提供,比表面积 $334\text{ m}^2/\text{kg}$;钢渣来自山东山科固废资源有限公司,比表面积 $520\text{ m}^2/\text{kg}$;水泥和钢渣的化学成分见表 1,钢渣中 f-CaO 和 f-MgO 质量分数分别为 3.1% 和 2.32%。 Na_2CO_3 和 NaOH 均为分析纯,水玻璃原液的模数为 3.2,含水率为 64.42%,通过 NaOH 调整水玻璃模数为 1.2。钢渣与水泥的质量比为 3:7,水灰比为 0.5。将掺入碱性激发剂 NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 和水玻璃的试样依次标记为 C-SS1、C-SS2 和 C-SS3,未掺组标记为 C-SS0。激发剂为钢渣质量的 4%,以激发剂中 Na_2O 质量分数计算掺入质量^[8],其中 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 的质量比为 2:1。试验用水为去离子水,砂为标准砂。

表 1 水泥和钢渣化学成分
Tab. 1 chemical composition of cement and steel slag

化学成分	质量分数/%	
	水泥	钢渣
CaO	65.83	44.78
SiO ₂	18.80	14.81
Al ₂ O ₃	5.15	4.08
Fe ₂ O ₃	3.35	25.48
MgO	0.92	4.34
K ₂ O	1.22	0.05
SO ₃	2.95	0.48
P ₂ O ₅	0.44	1.57
其他	1.34	4.41

1.2 试验方法

1.2.1 凝结时间、流动度和胶砂强度

按照 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水、凝结时间、安定性检验方法》^[9]测试钢渣水泥净浆的凝结时间和流动度。

根据 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO)》^[10]测试不同龄期钢渣水泥砂浆试样的抗压强度和抗折强度。

1.2.2 水化热测试

采用 Thermometrics TAM air 型量热仪在 25 ℃ 的恒温条件下测定钢渣水泥水化热。称碱性激发剂,再加入拌合水,保证水总质量为 1.5 g,与 3 g 钢渣水泥混合后,再置于安瓿瓶中,测试时间为 60 h。

1.2.3 微观测试

XRD:将水化至 3 d 和 28 d 的净浆试样存放于异丙醇中。测试前,将试样在 50 ℃ 的烘干箱中干燥 48 h,干燥后破碎磨细并过 0.08 mm 标准筛。采用日本岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪分析物相变化。

DSC-TG:采用 Mettler Toledo TGA/SDTA 851 型综合热分析仪进行热分析,温度范围 30 ~ 1 000 ℃,升温速率为 10 K/min,工作环境是 N_2 。

MIP:从试件中心位置收集尺寸为 3 ~ 5 mm 颗粒试样。采用 Autopore IV 9500 型压汞仪分析孔隙结构,施加压力 3 ~ 414 kPa,汞与孔壁之间的接触角为 140°,汞与固相间的表面张力为 0.480 N/m。

SEM:从试件的中心位置收集尺寸 5 ~ 10 mm 的薄片试样。采用 Gemini SEM 500 扫描电镜能谱仪观察钢渣水泥水化产物的微观形貌。

2 试验结果与分析

2.1 凝结时间、流动度

碱性激发剂对钢渣水泥净浆凝结时间和流动度

的影响规律见图 1。碱性激发剂提高钢渣水泥早期的水化反应,其宏观性能表现为钢渣水泥净浆的凝结时间和流动度因碱性激发剂的掺入而降低,同时与文献[11]的试验结果比较,表明碱性激发剂在钢渣水泥中存在协同效应,可缩短该钢渣水泥浆体的凝结时间和降低流动度。因为激发剂碱度(pH 值)、离子的类型(CO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-})及其聚合度有利于促进钢渣水泥的早期水化反应并形成凝胶体,加速硬化进程^[7]。碱性激发剂的种类对钢渣水泥凝结时间和流动度的影响很大,究其原因:碱性激发剂增加钢渣水泥早期反应液相中的 OH^- 浓度,加速钢渣玻璃体的解聚和加速水化产物的生成,因而可缩短凝结时间和降低流动度;激发剂中的 CO_3^{2-} 和 SiO_3^{2-} 可与水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应,生成沸石类水化产物和 C-S-H (C-A-S-H) 凝胶,早期水化产物的快速生成及其范德华力使得凝结时间和流动度降低;此外,水玻璃的黏度比 NaOH 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 高^[12],因而水玻璃对钢渣水泥的凝结时间和流动度的影响最为显著。

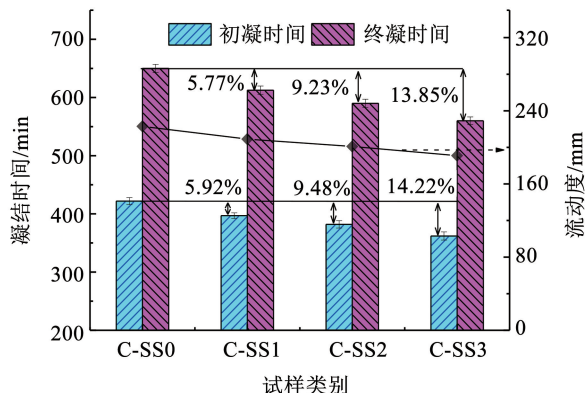


图 1 钢渣水泥的凝结时间和流动度

Fig. 1 Setting time and fluidity of steel slag-cement

2.2 胶砂强度

图 2 为碱性激发剂对钢渣水泥胶砂试块抗折和抗压强度的影响规律。3 种碱性激发剂对强度的增强效果从强到弱依次为:水玻璃、 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 、NaOH。对比 3 种碱性激发剂的分子结构,发现增强效果与 Na_2O 、 CO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 等有关; Na_2O 的质量分数相同时,NaOH 组使得水化环境中的 OH^- 浓度更高^[13],从而加速钢渣玻璃体结构的解聚,但因 OH^- 同时会与 Ca^{2+} 结合并以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形式结晶、富集,反而制约钢渣水泥后期的水化反应,所以 NaOH 的增强效果较差;较 NaOH 组, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 电离的 OH^- 不仅促使钢渣水泥中四面体 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 解聚形成 H_3SiO_4^- 和 $\text{H}_3\text{AlO}_4^{2-}$,同时离子 CO_3^{2-} 会与

基体中的 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 OH^- 、 H_3SiO_4^- 和 $\text{H}_3\text{AlO}_4^{2-}$ 反应生成沸石类水化产物(如 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和 C-A-S-H 凝胶,增强基体强度^[14-15];当掺入水玻璃时,碱性环境会加速钢渣水泥中四面体 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 解聚,同时水玻璃提供 SiO_3^{2-} 和 Na_2SiO_3 , SiO_3^{2-} 可与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 C-S-H 凝胶, Na_2SiO_3 因极高的聚合度可充当水化产物的骨架^[15],使水化硅酸钙和铝酸钙凝胶等水化产物镶嵌、填充其中,因而增强效果最为显著。

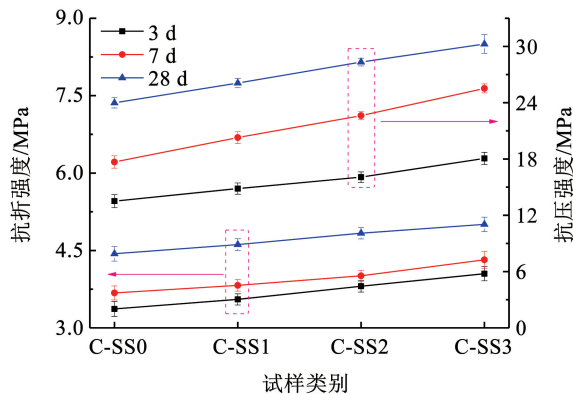


图 2 碱性激发剂对钢渣水泥胶砂强度的影响

Fig. 2 Effect of alkaline activator on strength of steel slag-cement mortar

2.3 水化放热速率分析

图 3 为碱性激发剂对钢渣水泥水化放热的影响。钢渣水泥水化反应放热速率曲线有两个放热峰。钢渣和水泥中的矿物粉体颗粒与水接触时,其表面能的释放与铝酸三钙和铁铝酸四钙的快速反应形成放热速率曲线的第 1 峰,也称溶解峰^[4]。随后,钢渣水泥水化进入诱导期, C_3A 与水 and 石膏反应生成钙矾石 (AFt),并伴随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C-S-H 凝胶的生成。之后水化进入加速期,钢渣和水泥中矿物组分 C_3S 和 C_2S 开始水化反应,生成水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C-S-H 凝胶并形成第 2 放热峰^[4]。3 种碱性激发剂对第 1 放热峰的影响较小,对第 2 放热峰的峰值和出现时间影响较大:NaOH 对钢渣水泥水化放热影响较小,略微增加加速期的放热速率和最大放热峰的峰值; $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 和水玻璃可缩短钢渣水泥的水化诱导期,在加速期的矿物水化反应放热速率高于 NaOH。同时,C-SS1、C-SS2 和 C-SS3 的水化累计放热量较 C-SS0 分别提高 2.07%、6.21% 和 8.89%,水玻璃的增强效果最显著。因此,碱性激发剂在钢渣水泥体系中起加速水化反应的作用,其结果与凝结时间、3 d 胶砂强度的测试结果具有一致性。

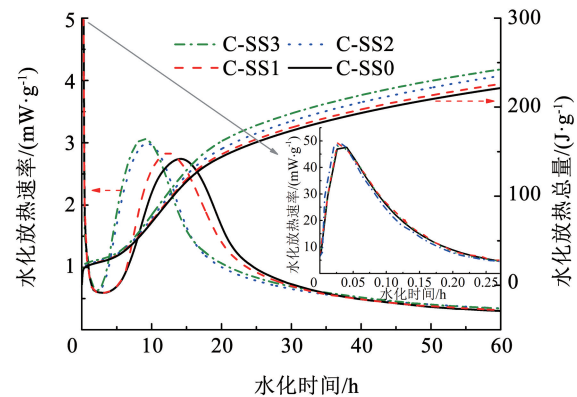


图 3 碱性激发剂对钢渣水泥放热速率和累计放热量的影响
Fig. 3 Effect of alkaline activator on hydration heat rate and cumulative hydration heat of steel slag-cement

2.4 水化产物分析

为分析水玻璃、 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 和 NaOH 对钢渣水泥水化产物及水化进程的影响,对水化至 3 d 和 28 d 的钢渣水泥净浆进行 TG-DSC 分析,见图 4。根据文献[14,16]和 DSC 曲线,试验结果具有 3 个吸热峰,为 50 ~ 200 °C、400 ~ 500 °C 和 600 ~ 750 °C。50 ~ 200 °C 的吸热峰对应水化产物 AFt 和水化硅酸钙的脱水吸热;400 ~ 500 °C 的吸热峰是由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 受热分解;600 ~ 750 °C 的吸热峰对应 CaCO_3 或沸石类水化产物(如 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 受热分解。化学结合水可反映碱性激发剂对钢渣水

泥水化产物的影响,根据公式(1) ~ (3) 计算水化产物中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和化学结合水的质量分数^[16],结果见图 5。由于试样均采用标准养护,因此忽略 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化生成的 CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的质量为碱性激发剂激发钢渣水泥反应后的生成量。结果表明:水化至 3 d 时 C-SS3、C-SS2 和 C-SS1 的化学结合水较 C-SS0 提高 21.28%、22.99% 和 28.58%, C-SS3 和 C-SS2 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 较 C-SS0 降低 34.53% 和 30.08%, C-SS1 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 较 C-SS0 增多 19.6%,因为碱性激发剂提供的碱性环境促使钢渣发生溶解和水化反应,同时激发剂中的 CO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应并生成沸石类水化产物和 C-S-H(C-A-S-H) 凝胶。

$$W_P = \frac{74}{18} \times \left(\frac{W_{380\text{ }^\circ\text{C}} - W_{450\text{ }^\circ\text{C}}}{W_{50\text{ }^\circ\text{C}}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

$$W_{\text{CBW}} = \frac{\frac{W_{50\text{ }^\circ\text{C}} - W_{900\text{ }^\circ\text{C}}}{W_{50\text{ }^\circ\text{C}}} - L_B}{1 - L_B} \times 100\% \quad (2)$$

$$L_B = \alpha \times L_C + \beta \times L_S \quad (3)$$

式中: W_P 和 W_{CBW} 分别为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和化学结合水的质量分数, $W_{50\text{ }^\circ\text{C}}$ 、 $W_{380\text{ }^\circ\text{C}}$ 、 $W_{450\text{ }^\circ\text{C}}$ 和 $W_{900\text{ }^\circ\text{C}}$ 为相应温度时的质量, α 和 β 为水泥和钢渣的质量分数,分别为 0.7 和 0.3, L_B 、 L_C 和 L_S 分别为钢渣水泥、水泥和钢渣的烧失量,水泥和钢渣的烧失量分别为 0.049 和 0.015。

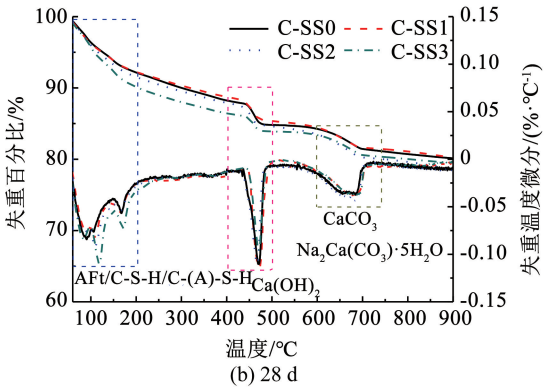
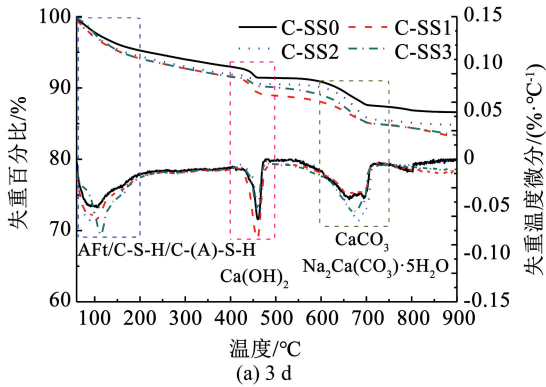


图 4 钢渣水泥水化产物的热分析

Fig. 4 Thermal analysis hydration products of steel slag-cement

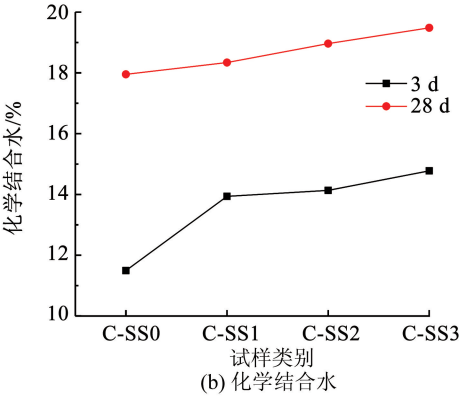
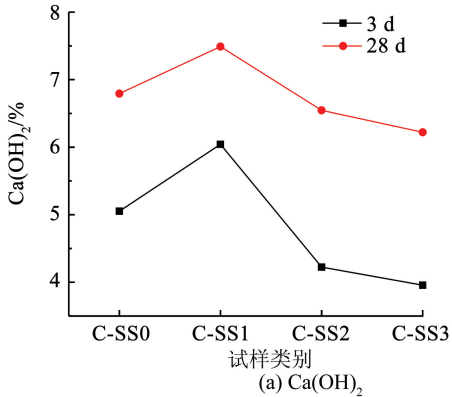


图 5 钢渣水泥水化产物的定量分析

Fig. 5 Quantitative analysis of hydration products of steel slag-cement

图 6 为碱性激发剂对钢渣水泥水化产物物相的影响。钢渣水泥的主要晶态水化产物以 CH、C-S-H 为主,还要少量的 AFt 和未水化的 C_3S 、 C_2S 及 RO 相。比较水化产物物相的衍射峰可发现:碱性激发剂对水化产物的种类影响较小,对矿物相数量影响较大;随着龄期的延长, C_3S 和 C_2S 的衍射峰减弱,CH 的衍射峰增强; C -SS1 的 CH 衍射峰较 C -SS0 增

强, C -SS2 和 C -SS3 的 CH 衍射峰较 C -SS0 降低,其中 C -SS3 的降低效果较为明显; C -SS2 和 C -SS3 的 C -S-H (C -A-S-H) 的衍射峰较 C -SS0 和 C -SS1 增强。结果说明 $Na_2CO_3/NaOH$ 和水玻璃可消耗 CH 并生成 C -S-H (C -A-S-H) 凝胶。此外,水化产物 RO 衍射峰的位置和形状均未发生变化,说明碱性激发剂未能激发钢渣中 RO 相的活性。

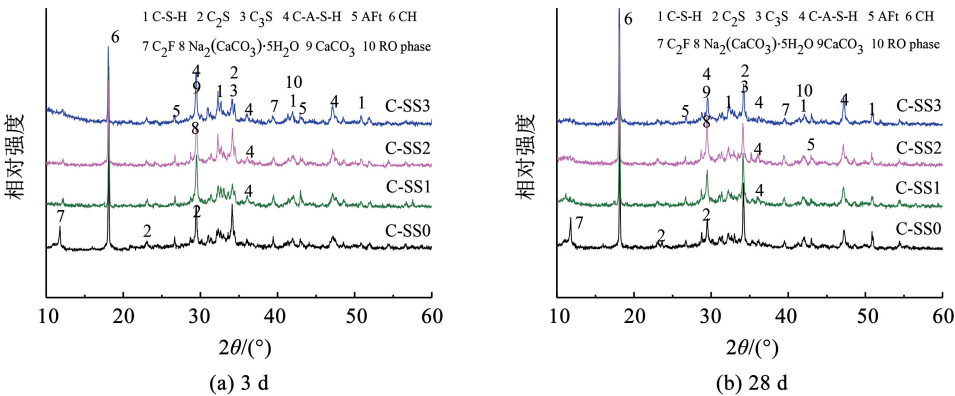


图 6 钢渣水泥水化产物的 XRD 谱
Fig. 6 XRD patterns of hydration products of steel slag-cement

2.5 SEM 分析

水化至 28 d 时,碱性激发剂对钢渣水泥水化产物微观形貌的影响见图 7。 C -SS0 水化产物主要有团絮状的 C -S-H 凝胶和片状水化产物^[11],同时含有少量棒状的 AFt 晶体和板状的 $Ca(OH)_2$,水化产物相互交织黏结在一起,但水化产物数量总体较少,结构疏松; C -SS1 水化产物的微观结构形貌相对致密,其中片状水化产物数量较 C -SS0 少,板状的 $Ca(OH)_2$ 数量增多,片状水化产物和 $Ca(OH)_2$ 穿插在 C -S-H 凝胶中,形成相对致密的微结构; C -SS2 水化产物的 C -S-H 凝胶较 C -SS0 和 C -SS1 增多,片状水化产物数量较 C -SS0 和 C -SS1 明显减少,同时可见沸石类水化产物^[14] 交错搭接并镶嵌于 C -S-H 凝胶中; C -SS3 的微观形貌中可见大量团絮状 C -S-H 凝胶,片状水化产物的数量和板状 $Ca(OH)_2$ 的数量显著减少,同时可见少量棒状的 AFt 晶体,基体中水化产物与未水化的钢渣、水泥颗粒及 AFt 晶体交叉连接并形成一个牢固的整体,与孙建伟等^[17] 的研究结果一致。因为水玻璃为钢渣水泥前期水化提供了 OH^- 和 SiO_3^{2-} ,孔隙液中的 OH^- 可加速钢渣玻璃体结构的解体, SiO_3^{2-} 与水化产物反应生成 C -S-H 凝胶,提升基体微结构的致密性。

2.6 孔隙结构分析

图 8 为碱性激发剂对钢渣水泥净浆硬化(28 d)

后孔径分布和空隙率的影响结果。临界孔隙半径是出现频率最高的孔隙半径,记录于微分曲线中的汞侵入峰^[16,18]。 C -SS0、 C -SS1、 C -SS2 和 C -SS3 的临界孔隙半径分别为 78.56 nm、74.56 nm、60.05 nm 和 48.07 nm,其孔隙率依次为 22.06%、20.13%、18.05% 和 15.85%,表明碱性激发剂降低基体孔隙率并细化其孔隙结构。

基于孔隙大小,孔隙分为凝胶孔(0 ~ 10 nm)、细毛细孔(10 ~ 50 nm)、中毛细孔(50 ~ 100 nm)、大毛细孔(100 nm ~ 10 μm)和大孔(> 10 μm)^[16,18]。图 9 为孔隙分布特征,从图 9 可知:100 nm 以下的孔隙体积占总孔隙体积的 85% 以上,碱性激发剂可细化孔隙结构,使毛细孔和细毛细孔分别转化为细毛细孔和凝胶孔; C -SS1、 C -SS2 和 C -SS3 中 10 nm 以下的孔隙体积比 C -SS0 分别增加 3.21%、6.07% 和 10.21%; C -SS1、 C -SS2 和 C -SS3 中 10 ~ 50 nm 的孔隙体积较 C -SS0 增加 4.61%、3.98% 和 4.3%;表明采用 $NaOH$ 激发的浆体孔隙优化主要集中在 10 ~ 50 nm,而水玻璃和 $Na_2CO_3/NaOH$ 激发的浆体孔隙优化主要集中在 0 ~ 50 nm,其中水玻璃对孔隙优化的效果最为显著。结合水化产物分析和水化产物微观形貌可知,碱性激发剂对钢渣水泥的增强作用源于碱性环境加速钢渣的溶解与反应,生成更多 C -S-H (C -A-S-H) 凝胶,增强水化产物之间的黏结力,改善钢渣水泥水化后的微结构。

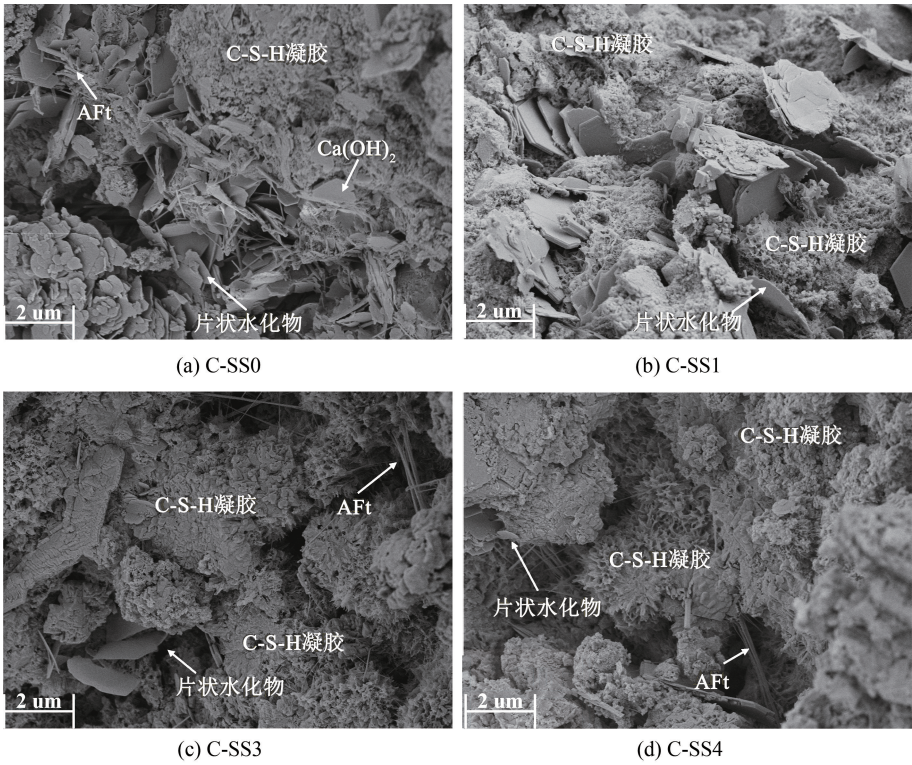


图 7 水化 28 d 后钢渣水泥的 SEM 形貌
Fig. 7 SEM micrographs of steel slag-cement hydration after 28 d

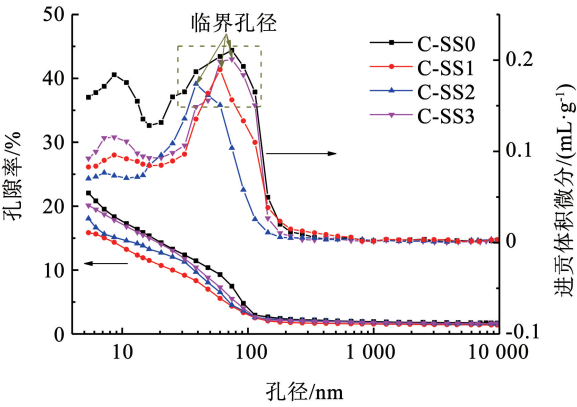


图 8 碱性激发剂对孔隙结构的影响
Fig. 8 Effect of alkaline activator on pore structure

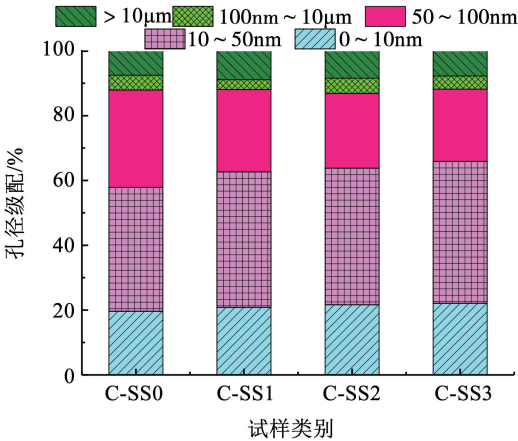


图 9 孔隙分布特征
Fig. 9 Pore distribution characteristics

2.7 碱性激发剂的影响机制分析

碱性激发剂对钢渣水泥中钢渣水化的影响机理如图 10 所示。首先,碱性环境加快钢渣玻璃体中的硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 和铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$ 发生解聚生成 H_3SiO_4^- 和 $\text{H}_3\text{AlO}_4^{2-}$,其与体系中的碱金属离子 Ca^{2+} 、 Na^+ 发生反应生成 C-S-H 凝胶和沸石类产物,如式(4)和(5)所示;同时,碱性激发剂促使钢渣中的六面体 $[\text{AlO}_6]$ 发生解聚生成 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 与 H_3SiO_4^- 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 OH^- 发生式(6)和(7)反应,这一良性循环使得钢渣充分溶解,产生更多的水化凝胶。此外,水玻璃和 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 提供的 SiO_3^{2-} 和 CO_3^{2-} 与体系中的 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 OH^- 发生式(8)和(9)的反应并生成 C-S-H 凝胶和 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,水化产物镶嵌在凝胶孔隙中,减少基体的孔隙率,提高密实度。同时基于 XRD 和 SEM 的结果,钢渣中 RO 相的衍射峰变化不明显,且形状不规则的 RO 相^[19]被水化产物紧裹,说明碱性激发剂未能激发钢渣水泥中 RO 相的活性,RO 相仍以惰性状态存在于水化产物中(图 11),与孙建伟等^[17]的研究结果具有一致性。对于钢渣中的游离氧化钙(f-CaO)和氧化镁(f-MgO),钢渣前期的热焖处理和机械化学活化^[5],可消除其体积不稳定性,并且宋学锋等^[20]研究表明化学激发钢渣胶凝材料的体积膨胀率在 7 d 内趋于稳定,并满足规范要求。因此,掺入碱性激发剂可有效促进钢渣水泥的水化反应,提高钢渣的使用率。

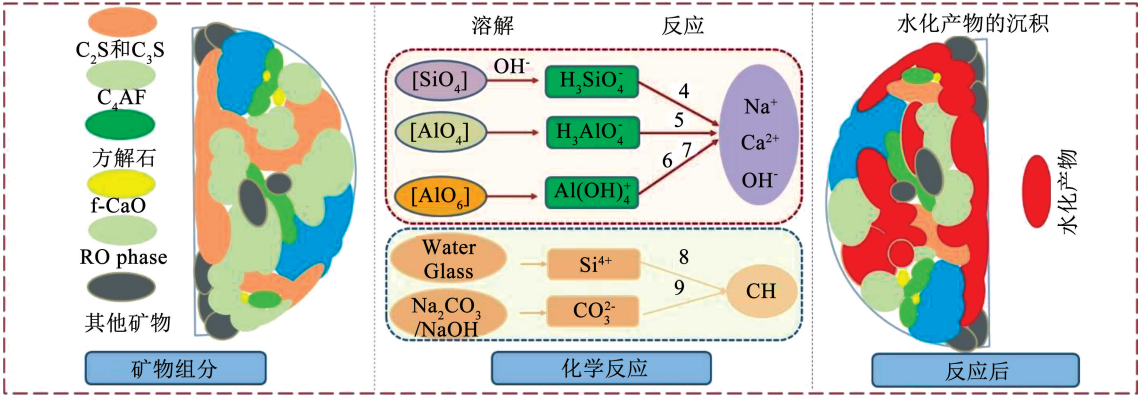
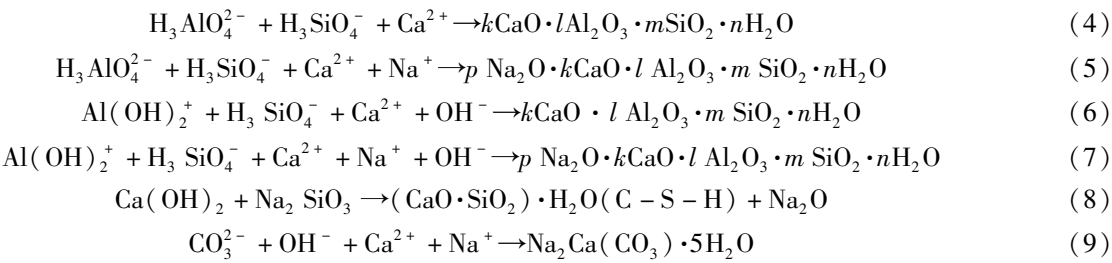


图 10 碱性激发剂对钢渣微粉水化性能的影响示意

Fig. 10 Schematic representation of the effect of alkaline exciter on the hydration properties of steel slag micronized powder

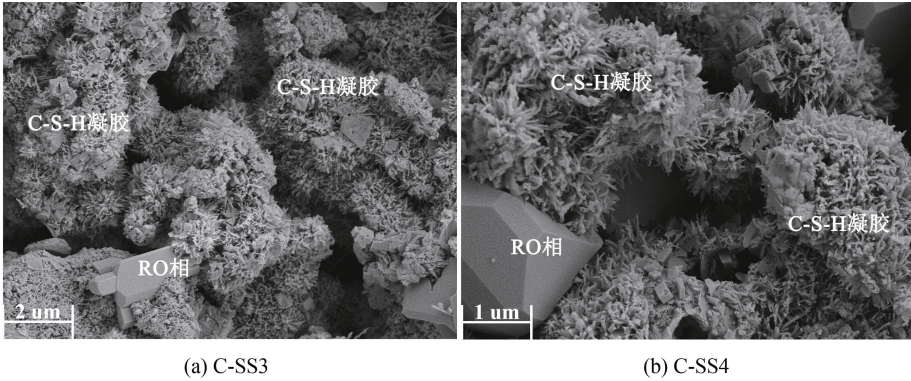


图 11 钢渣水泥中 RO 相的微观形貌图

Fig. 11 Microscopic Morphologies of RO phase in steel slag-cement paste

3 结 论

1) 碱性激发剂可有效促进钢渣水泥的水化反应,其宏观性能为:缩短钢渣水泥的凝结时间和降低流动度,提高钢渣水泥胶砂的抗折强度和抗压强度。三种碱性激发剂增强效果从强到弱依次为水玻璃、 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 、 NaOH 。

2) 碱性激发剂可缩短钢渣水泥水化的诱导期,增加加速期放热速率和累计放热量,水玻璃对钢渣水泥水化热的影响最为显著。

3) 碱性激发剂可增加钢渣水泥水化液相中的碱度,加速钢渣中 C_2S 和 C_3S 溶解,增强钢渣水泥内部凝胶以及凝胶与骨料之间的黏结密实程度。 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 和水玻璃可消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,生成沸

石类水化产物和 C-S-H (C-A-S-H) 凝胶,形成更加致密的基体结构,增强力学性能。

参考文献

[1] 黄毅, 徐国平, 程慧高, 等. 典型钢渣的化学成分、显微形貌及物相分析[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(8): 1902
HUANG Yi, XU Guoping, CHENG Huigao, et al. Analysis on chemical composition, micro-morphology and phase of typical steel slag[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(8): 1902. DOI:10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2014.08.044

[2] GUO Jianlong, BAO Yanping, WANG Min. Steel slag in China: Treatment, recycling, and management[J]. Waste Management, 2018, 78:318. DOI:10.1016/j.wasman.2018.04.045

[3] 王强, 黎梦圆, 石梦晓. 水泥—钢渣—矿渣复合胶凝材料的水化特性[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(5): 629
WANG Qiang, Li Mengyuan, SHI Mengxiao. Hydration properties of

- cement-steel slag-ground granulated blast furnace slag complex binder [J]. Journal of Chinese Ceramic Society, 2014, 42(5): 629. DOI: 10.7521/j.issn.0454-5648.2014.05.12
- [4] 张长森, 李杨, 胡志超, 等. 钠盐激发钢渣水泥的早期水化特性及动力学[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(4): 710
ZHANG Changsen, LI Yang, HU Zhichao, et al. Early hydration properties and kinetics of steel slag-cement activated by sodium salts [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(4): 710. DOI:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.04.006
- [5] 赵计辉. 钢渣的粉磨/水化特征及其复合胶凝材料的组成与性能[D]. 北京: 中国矿业大学, 2015
ZHAO Jihui. Grinding and hydration characteristics of steel slag and composition and properties of composite cementitious materials containing steel slag powder [D]. Beijing: China University of Mining & Technology, 2015
- [6] 王强. 钢渣的胶凝性能及在复合胶凝材料水化硬化过程中的作用[D]. 北京: 清华大学, 2010
WANG Qiang. Cementitious properties of steel slag and its role in the hydration and hardening process of complex binder [D]. Beijing: Tsinghua University, 2010
- [7] SINGH S K, JYOTI, VASHISTHA P. Development of newer composite cement through mechano-chemical activation of steel slag [J]. Construction and Building Materials, 2021, 268: 121147. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.121147
- [8] 郑文忠, 焦贞贞, 赵宇健, 等. 碱矿渣陶砂砂浆砌筑的砌体轴心受拉性能试验[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2019, 40(6): 1037
DENG Wenzhong, JIAO Zhenzhen, ZHAO Yujian, et al. Axial tensile performance of masonry with alkali-activated slag mortar with pottery sand [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2019, 40(6): 1037. DOI:10.11990/jheu.201807062
- [9] 水泥标准稠度用水、凝结时间、安定性检验方法: GB/T 1346—2011[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011
Test methods for water requirement of normal consistency, setting time and soundness of the Portland cement: GB/T 1346—2011[S]. Beijing: China Architecture and Building Press, 2011
- [10] 水泥胶砂强度检验方法(ISO): GB/T 17671—1999[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999
Method of testing cements-Determination of strength: GB/T 17671—1999[S]. Beijing: China Architecture and Building Press, 1999
- [11] ZHANG Shiyu, WANG Qiang. Inhibition mechanisms of steel slag on the early-age hydration of cement[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 140: 106283. DOI:10.1016/j.cemconres.2020.106283
- [12] 黄华, 郭梦雪, 张伟, 等. 粉煤灰-矿渣基地聚物混凝土力学性能与微观结构[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2022, 54(3): 75
HUANG Hua, GUO Mengxue, ZHANG Wei, et al. Mechanical property and microstructure of geopolymer concrete based on fly ash and slag [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2022, 54(3): 75. DOI:10.11918/202104058
- [13] ZHANG Qilin, JI Tao, YANG Zhengxian, et al. Influence of different activators on microstructure and strength of alkali-activated nickel slag cementitious materials [J]. Construction and Building Materials, 2020, 235: 117449. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2019.117449
- [14] 焦贞贞. 碱激发矿渣胶凝材料砌块砌体基本力学性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019
JIAO Zhenzhen. Study on basic mechanical properties of alkali-activated slag cementitious material block masonry [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019
- [15] 刘翼玮, 张祖华, 史才军, 等. 硅灰对高强度地聚物胶凝材料性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(11): 1689
LIU Yiwei, ZHANG Zuhua, SHI Caijun, et al. Influence of silica fume on performance of high-strength geopolymer [J]. Journal of Chinese Ceramic Society, 2020, 48(11): 1689. DOI:10.14062/j.issn.0454-5648.20200234
- [16] ZHAO Yasong, GAO Jianming, XU Zhenhai, et al. Long-term hydration and microstructure evolution of blended cement containing ground granulated blast furnace slag and waste clay brick [J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 118: 103982. DOI:10.1016/j.cemconcomp.2021.103982
- [17] SUN Jianwei, ZHANG Zengqi, ZHANG Shiyu, et al. Hydration properties and microstructure characteristics of alkali-activated steel slag [J]. Construction and Building Materials, 2020, 241: 118141. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.118141
- [18] SONG Weilong, ZHU Zhiduo, PU Shaoyun, et al. Efficient use of steel slag in alkali-activated fly ash-steel slag-ground granulated blast furnace slag ternary blends [J]. Construction and Building Materials, 2020, 259: 119814. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119814
- [19] HAN Fanghui, ZHANG Zengqi. Properties of 5-year-old concrete containing steel slag powder [J]. Powder Technology, 2018, 334: 27. DOI:10.1016/j.powtec.2018.04.054
- [20] 宋学锋, 崔贺龙, 杨尔康, 等. 不同养护条件下化学激发钢渣的强度与体积稳定性[J]. 材料热处理学报, 2020, 41(5): 140
SONG Xuefeng, CUI Helong, YANG Erkang, et al. Strength and volume stability of chemico-activated steel slag under different curing conditions [J]. Transactions of materials and heat treatment, 2020, 41(5): 140. DOI:10.13289/j.issn.1009-6264.2019-0517

(编辑 赵丽莹)