

超细钢铁渣粉对水泥基材料的力学性能影响

张梦成,刘心中,杨康,彭蕾,邰冬冬,丘琛辉

(福建工程学院 生态环境与城市建设学院,福建 福州 350118)

摘要:以超细钢铁渣粉(以下简称“超细钢渣”)为主要掺合料制备胶凝材料,通过XRF、粒径分析、XRD分析和力学性能测试,探究超细钢渣对水泥基材料的力学性能影响。结果表明:通过机械研磨制备出的超细钢渣,其矿相成分硅酸三钙、硅酸二钙和莫来石特征峰强度最强,复掺的超细钢渣活性指数也满足国家标准。随着超细钢渣掺量增加,3 d抗压和抗折强度均出现逐渐降低的趋势,但在外掺 m (超细钢渣): m (超细矿渣)=2:3、 $w_{\text{复合粉}}=30\%$ 时,其28 d抗压和抗折强度达到峰值,分别为8.9、53.8 MPa。超细钢渣在不同龄期水化反应程度不同,早期水化反应较低,强度较差;后期水化程度较高,且优于同标准水泥。

关键词:超细钢渣;超细矿渣;水泥基材料;凝结时间;流动性;力学性能

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2022)06-0556-05

Effects of superfine iron and steel slag powder on mechanical properties of cement-based materials

ZHANG Mengcheng, LIU Xinzhong, YANG Kang, PENG Lei, HUAN Dongdong, QIU Chenhui

(School of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: The cementitious materials were prepared with ultra-fine steel slag powder as the main admixture, and the effects of ultra-fine steel slag on the mechanical properties of cement-based materials were explored through XRF, particle size analysis, XRD analysis and mechanical property testing. Results show that the ultra-fine steel slag prepared by mechanical grinding has the strongest characteristic peaks of tricalcium silicate, dicalcium silicate and mullite, and the activity index of the superfine steel slag powder mixed with it also meets the national standard. With the increase of the superfine steel slag content, the 3d compressive and flexural strengths both tend to decrease gradually, but when the addition of m (ultrafine steel slag): m (ultrafine slag) is 2:3, and the total amount is 30% (mass fraction) of the composite powder, its 28 d compressive and flexural strengths reached their peak values of 8.9 MPa and 53.8 MPa, respectively. Ultrafine iron and steel slag powder has different degrees of hydration reaction at different ages, the early hydration reaction is low, and the strength is poor; the later hydration degree is higher, and it is better than the same standard cement.

Keywords: ultra-fine steel slag; ultra-fine slag; cement-based materials; condensation time; fluidity; mechanical property

钢铁渣粉超细化是提升冶炼渣性能的重要手段,也是解决建材行业原材料紧缺的重要途径之

一。刘耀林等^[1]利用不同比例的超细矿渣粉取代水泥,研究水泥基材料的力学性能及抗冻性。

收稿日期: 2022-07-07

基金项目: 国家重点研发计划课题资助(2019YFC1904103)

第一作者简介: 张梦成(1996—),男,安徽阜阳人,硕士研究生,研究方向:钢渣的资源化利用。

通信作者: 刘心中(1963—),男,山东临邑人,教授,博士,研究方向:固废资源化利用。

结果表明,超细矿渣粉对水泥基材料早期性能有明显影响,对提高水泥浆体早期的力学性能及抗冻性起到关键性作用。南雪丽等^[2]研究发现通过增加球磨时间,钢渣粒径不断减小,当钢渣比表面积达到 $720 \text{ m}^2/\text{kg}$ 时,钢渣水泥的强度有明显的上升。LIU J^[3] 研究发现钢渣粉可作为胶凝材料中的填料,降低孔隙率并改善孔隙结构使其更致密。杨建祥等^[4] 探究超细钢渣粉不同掺量对水泥浆体流动性能影响,试验发现超细钢渣的掺入降低了复合体系的流动度,当掺入量为 30% 时基本丧失流动能力。李建生等^[5] 研究用钢渣-矿渣体系制备早强型胶凝材料,结果表明:利用二次混磨方法制备原材料替代水泥均满足早强型国家标准要求。

本研究以机械活化制备了超细钢渣粉、超细矿渣粉,通过粉煤灰和石灰石的激发效果用工业固废制备胶凝材料,通过 XRF 粒径分布和 XRD 进行分析,探究不同原料配比下的超细钢铁渣粉掺入硅酸盐水泥后的凝结时间、需水量、流动性以及力学性能的影响,为解决建材行业原材料紧缺以及综合利用钢铁冶炼渣提供指导意见。

1 实验

1.1 原材料

实验用的钢渣粉来自福建省钢铁厂转炉钢渣和粒化高炉矿渣,试验前将原材料用实验型球磨机球磨,最后过 0.074 mm 筛分制备得到超细粉。本试验主要以超细钢渣和超细矿渣两种冶炼渣作为掺合料替代 P·I 42.5 水泥(下文中水泥均指 P·I 42.5 水泥),辅以粉煤灰、石灰石和石膏的激发作用制备胶凝材料,原材料 X 射线荧光光谱(XRF)组分分析如表 1 所示。

表 1 原材料组分的 XRF 分析结果

Tab.1 XRF analysis results of raw material components

原材料	w / %					
	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	MgO
钢渣	42.12	20.60	15.76	1.35	0.58	12.62
矿渣	45.31	24.38	7.66	2.19	0.36	9.47
粉煤灰	4.18	52.88	5.35	29.86	\	1.02
石灰石	54.83	0.84	0.41	0.24	\	0.42

图 1、2 是采用 Malvern Mastersizer 2000 激光粒度仪分别对超细钢渣粉和超细矿渣粉的粒径分析结果。从分析结果看,超细钢渣粉粒径主要分布在 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 之间,而超细矿渣粉粒径主要分布在 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间。球磨机粉磨时设定相同的转速和时间,钢渣相比矿渣更难磨。主要原因是钢渣中含有惰性 RO 相以及结构较为致密的高温固溶体^[6],而矿渣主要为玻璃体状态。

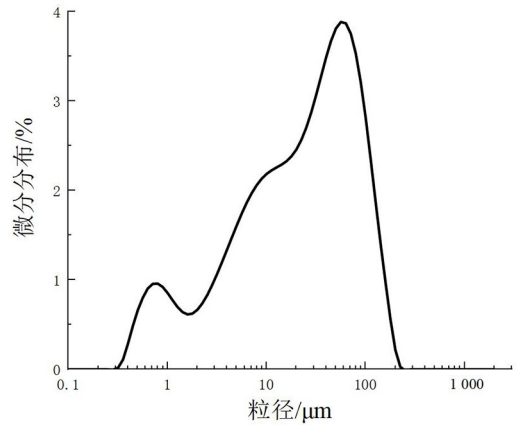


图 1 超细钢渣粒径分布

Fig.1 Particle size distribution of ultra-fine steel slag

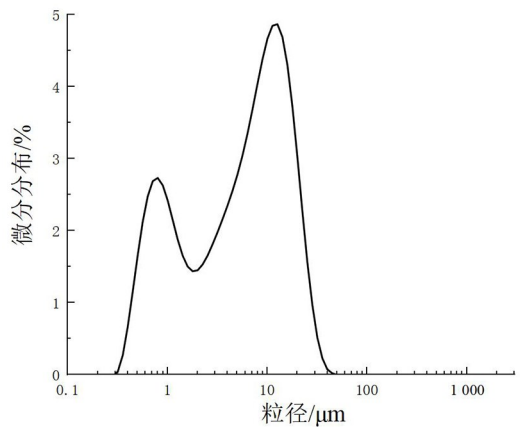


图 2 超细矿渣粒径分布

Fig.2 Particle size distribution of ultra-fine slag

1.2 XRD 分析

采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)对样品的矿物组成进行分析,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,步长 0.02° ,时间 0.01 s 。从图 3、4 可看出,经优化设计的球磨机磨细后的钢渣和矿渣,晶粒尺寸和晶体结构均发生改变,晶形逐渐向无定形转变^[7],其中超细钢渣粉主要矿相为硅酸三钙、硅酸二钙和莫来石^[8];超细矿粉主要矿相为

非晶相钙硅铝矿物,其中含有 SiO_2 、 Al_2O_3 与 CaO 等水化活性高的氧化物^[9]。另外磨细的微粉晶面增大,接触面也增大,使其水化性能大大提高^[10]。

3、28 d 后依据 GB/T17671—1999《水泥胶砂强度检验方法》进行强度测试,用于后续的力学指标分析。

表 2 试样原料配方设计

Tab.2 Formulation design of raw material samples

样品编号	$m_{\text{水泥}} / \text{g}$	$m_{\text{超细钢渣}} / \text{g}$	$m_{\text{超细矿渣}} / \text{g}$	$V_{\text{水}} / \text{mL}$	复合粉掺入比/%
DZ	450.0	0.0	0.0	225	0
SY1	382.5	27.0	40.5	225	15
SY2	360.0	36.0	54.0	225	20
SY3	337.5	45.0	67.5	225	25
SY4	315.0	54.0	81.0	225	30
SY5	292.5	63.0	94.5	225	35

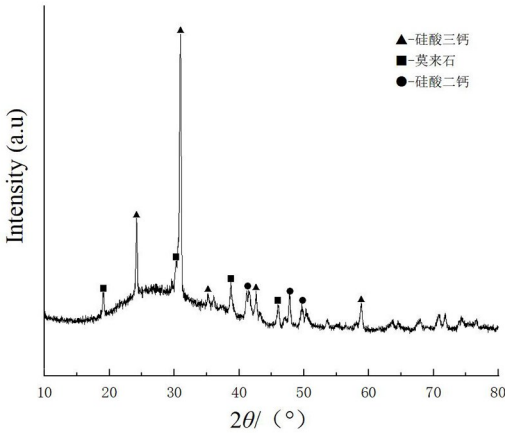


图 3 超细钢渣 XRD 谱

Fig.3 XRD pattern of ultra-fine steel slag

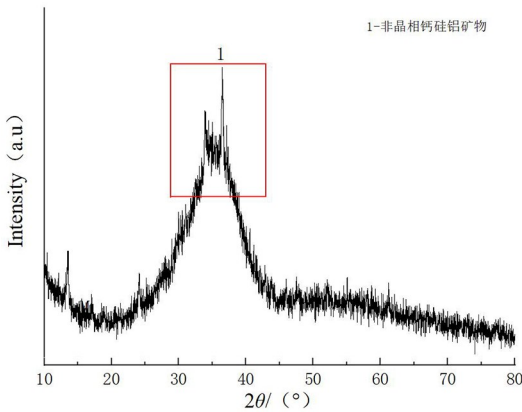


图 4 超细矿渣 XRD 谱

Fig.4 XRD pattern of ultra-fine slag

1.3 配合比及试验方法

试验利用粉煤灰和石灰石的激发特性,将超细钢渣粉、超细矿粉不同配比复掺替代 P·I 42.5 水泥,具体配方如表 2 所示。其中对照组按照 85% P·I 42.5 水泥、5%石膏、5%粉煤灰以及 5%的石灰石制备,其余试样将超细钢渣粉和超细矿粉复掺按照质量分数 15%、20%、25%、30%、35% 分别取代 P·I 42.5 水泥制作水泥胶砂试块。试验方法依据 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》、GB/T2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》,对凝结时间、需水量、流动度等进行试验测定,试块分别养护

2 结果与讨论

2.1 活性指数分析

将超细钢渣粉和超细矿粉按照 1 : 1 和 1 : 1.5 比例进行配制,按照 GB/T18046—2017《用于水泥、砂浆和混凝土中的粒化高炉矿渣粉》的检验方法,测定复合粉的活性指数,结果见表 3。

表 3 活性指数配合试验

Tab.3 Activity index coordination test

样品编号	$m_{\text{水泥}} / \text{g}$	$m_{\text{超细钢渣}} / \text{g}$	$m_{\text{超细矿渣}} / \text{g}$	7 d 活性指数/%	28 d 活性指数/%
A1	450.0	0.0	0.0	100	100
A2	225.0	112.5	112.5	91	102
A3	225.0	90.0	135.0	95	108

从试验结果看,复合组 A2 和 A3 的 7 d 和 28 d 活性指数都能超过 90%,远高于 GB/T 18046—2017《用于水泥、砂浆和混凝土中的粒化高炉矿渣粉》中 S95 矿粉的活性要求(活性指数:7 d $\geq 70\%$ 、28 d $\geq 95\%$)。因为超细钢渣粉颗粒比水泥更细且比表面积更大,填充于水泥颗粒之间的空隙中,降低了空隙率,密实了粉体结构,且机械研磨破坏了钢渣表面因高温形成的惰性层,提高了钢渣粉的表面能,超细钢渣粉中的游离氧化钙(f-CaO)水化生成氢氧化钙晶体(CH),促进超细矿

渣的水化反应,增加反应活性能,使水化反应更加充分,活性得到提高^[11]。

2.2 凝结时间与流动性分析

根据表 2 配方设计,对水泥胶砂的需水量、初凝时间、终凝时间以及流动性进行测定。

不同配比试样的凝结时间测定结果如表 4 所示,初凝和终凝时间均满足标准的要求,终凝时间的延长是因为超细钢铁微粉使水合过程减慢,导致凝固时间增加^[12]。同时流动性随着外掺超细钢渣和超细矿粉比例增加而增大,主要是因为超细复合粉具有比 P·I 42.5 水泥更大的比表面积,需要更多的水充分接触超细钢渣粉颗粒,需水量增加。流动性先呈增加趋势,而后在超细钢渣掺量过大时又明显降低^[13]。

表 4 凝结时间与流动性试验

Tab.4 Coagulation time and fluidity test

样品编号	$V_{\text{用水量}} / \text{mL}$	$t_{\text{初凝}} / \text{min}$	$t_{\text{终凝}} / \text{min}$	流动性/ mm
DZ	126.5	155	215	185
SY1	130.0	155	220	200
SY2	132.0	170	235	210
SY3	132.0	185	240	220
SY4	133.0	190	255	225
SY5	133.0	205	260	200

2.3 力学性能分析

SY1-SY5 试样的抗压强度结果如图 5 所示。相对对照组(DZ),试验组 3 d 抗压强度均略微有下降,而 28 d 抗压强度呈现先缓慢下降后上升的趋势,在 SY4 中抗压强度最高,达到 53.8 MPa,这也表明超细钢渣粉的对水化后期有促进作用。

SY1-SY5 试样的抗折强度结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,随着复合粉中超细钢渣粉的逐渐增加,3 d 抗折强度整体呈下降趋势。但 28 d 抗折强度相差不大,在 SY4 中抗折强度最高,达到了 8.9 MPa。

随着不同比例的复合超细粉作为掺合料对水泥基材料的力学性能试验结果可以看出,早期随着外掺比例增加,强度有所下降,但在后期超细钢渣和超细矿渣进行更加充分水化反应,28 d 强度逐渐提高,甚至有优于对照组的趋势,是因为在胶

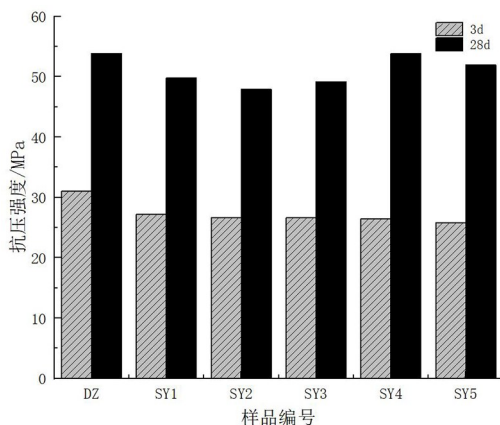


图 5 试样抗压强度

Fig.5 Compressive strength of samples

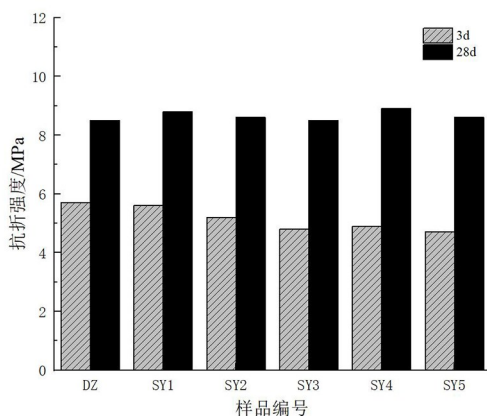


图 6 试样抗折强度

Fig.6 Flexural strength of samples

凝材料中超细钢铁渣粉对早期强度的贡献不如水泥本身,但更细的粉体使后期发挥的作用更大,从结果可以得出:SY4 在外掺 m (超细钢渣): m (超细矿渣) 为 2:3、 $w_{\text{复合粉}} = 30\%$ 时,其 28 d 抗压和抗折强度达到峰值,分别为 8.9、53.8 MPa。

3 结论

1) 通过优化的实验型球磨机机械研磨制备出比表面积 $\geq 1000 \text{ m}^2/\text{kg}$ 的超细钢渣粉、超细矿渣粉,其粒径主要分布在 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 和 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间。粉体粒径分布相对均匀,虽有“峰包”现象,但“团聚”现象较少。

2) 通过 XRD 分析,发现超细钢渣粉矿相成分具有更多的硅酸三钙、硅酸二钙和莫来石,但也存在惰性 RO 相使得早期水化较慢,而矿渣在超细粉碎过程中,由于高强度机械力的作用,粉体不同

程度地发生晶格畸变,晶粒尺寸变小、结构无序化,表面形成无定形或非晶态物质,但较多的活性氧化物有利于水化生成大量 C-S-H 凝胶。

3)超细钢渣与超细矿渣具有良好的协同效应。随着钢渣微粉的增加,在外掺 m (超细钢渣)

: m (超细矿渣)为 2:3、 $w_{\text{复合粉}} = 30\%$ 时,其 28 d 抗压和抗折强度达到峰值,分别为 8.9、53.8 MPa,表明后期水化反应更加充分,且超细钢渣粉复合提高了钢渣的掺入量。

参考文献:

- [1] 刘耀林,狄成让,张梅. 超细矿渣微粉对硅酸盐水泥性能影响研究[J]. 水泥工程, 2016(6): 7-9.
- [2] 南雪丽,杨蓝蓝,唐维斌,等. 钢渣粒度分布对钢渣水泥水化特性影响的灰度分析[J]. 兰州理工大学学报, 2021, 47(5): 138-143.
- [3] LIU J, GUO R H. Applications of steel slag powder and steel slag aggregate in ultra-high performance concrete[J]. Advances in Civil Engineering, 2018, 2018: 1-8.
- [4] 杨建祥,曾三海,郑正旗,等. 超细钢渣粉对硅酸盐水泥浆体流变性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(8): 2508-2514, 2566.
- [5] 李健生,李家茂,葛雪祥,等. 早强型钢矿渣胶凝材料的制备与性能表征[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2020, 37(4): 321-326.
- [6] 苏严,刘淑贤,徐平安,等. 钢渣易磨性研究现状[J]. 矿产综合利用, 2022(3): 95-99.
- [7] 孙朋,郭占成. 钢渣的胶凝活性及其激发的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(9): 2230-2235.
- [8] 张浩,刘秀玉,刘影. XRD 与 SEM 的钢渣尾渣物理激发机理研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(3): 937-941.
- [9] 杨达,庞来学,宋迪,等. 粉煤灰对碱激发矿渣/粉煤灰体系的作用机理研究[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(9): 3005-3011.
- [10] LI J J, NI W, WANG X, et al. Mechanical activation of medium basicity steel slag under dry condition for carbonation curing[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 50: 104123.
- [11] 廖述聪,吴小缓,马黎,等. 超细钢渣粉与超细 S95 矿粉复和性能的研究[J]. 水泥工程, 2020(5): 20-22.
- [12] KOUROUNIS S, TSIVILIS S, TSAKIRIDIS P E, et al. Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(6): 815-822.
- [13] 石岩. 钢渣超细粉胶凝性能及其制备混凝土的研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2015.

(责任编辑:陈雯)