

无熟料胶凝材料胶砂与混凝土性能的试验研究

Experimental Study on the Properties of Cement Mortar and Concrete without Clinker Cementitious Materials

孟文慧, 宋少民

(北京建筑大学 建筑结构与环境修复功能材料北京市重点实验室, 北京 100044)

摘要: 以矿渣、粉煤灰、钢渣、铁尾矿微粉、熟石灰、脱硫石膏等为原材料研究无熟料胶凝材料的制备及其胶砂、混凝土性能。结果表明: 无熟料胶凝材料标准稠度用水量在 28.5%~30.5% 之间, 初凝时间均大于 150 min, 终凝时间在 200~460 min 之间; 不掺加水泥的无熟料胶凝材料, 早期钢渣含量较高的通用胶砂抗压强度较高, 其专用胶砂抗压强度也较高且 56 d 时可达 50 MPa; 掺入不超过胶凝材料 5% 的 P·I 型硅酸盐水泥的无熟料胶凝材料, 钢渣含量较低、石膏含量较高的通用和专用胶砂抗压强度都相对较高, 较优组别专用胶砂抗压强度 28 d 可达 35 MPa, 56 d 达到 45 MPa; 选用胶砂强度较优的胶凝材料配比进行混凝土试验, 无熟料胶凝材料混凝土工作性能良好, 28 d 抗压强度满足 C20~C25 混凝土强度要求, 56 d 满足 C25~C30 混凝土强度要求。

关键词: 无熟料胶凝材料; 胶砂; 混凝土; 工作性; 强度

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 1005-8249 (2024) 01-0032-07

DOI: 10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2024.01.007

MENG Wenhui, SONG Shaomin

(Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing Key Laboratory of Building Structure and Environmental Remediation Functional Materials, Beijing 100044, China)

Abstract: Slag, fly ash, steel slag, iron tailings powder, slaked lime, desulfurization gypsum, etc., are applied as raw materials to study the preparation of non clinker cementitious materials and the properties of mortar and concrete. The experimental results indicate that the standard consistency water consumption of non clinker cementitious materials is between 28.5% and 30.5%, and the initial setting time is greater than 150 min, while the final setting time ranges from 200 min to 460 min; The type I non clinker cementitious material without adding cement is used. The general mortar with high steel slag content has a higher early compressive strength, and its special mortar also has a higher compressive strength that can reach 50 MPa at 56 d; P·I type Portland cement with no more than 5% cementitious materials is a Class II non clinker cementitious material. The compressive strength of general and specialized cementitious sand with low steel slag content and high gypsum content is relatively high. The compressive strength of the superior group's special mortar can reach 35 MPa after 28 d and 45 MPa after 56 d; The concrete test was conducted using a cementitious material ratio with better mortar strength. The concrete without clinker cementitious material showed good workability, and the compressive strength at 28 d met the strength requirements of C20-C25 concrete, while the compressive strength at 56 days met the strength requirements of C25-C30 concrete.

Keywords: clinker-free cementitious materials; mortar; concrete; workability; strength

作者简介: 孟文慧 (1997—), 女, 本科, 主要研究方向: 建筑材料。

通信作者: 宋少民 (1965—), 男, 硕士, 教授, 主要研究方向: 现代混凝土材料。

收稿日期: 2023-08-24

0 引言

传统意义上的硅酸盐水泥混凝土对自然资源的消耗和生态破坏是显著的, 对于双碳目标而言, 硅酸盐水泥必须逐渐减少生产和应用。除此之外, 水泥生产能耗很高, 能源负担大。针对这种现象, 国家采取了相关措施, 例如在 2021 年 10 月 26 日国务院发布的《2030 年前碳达峰行动方案》中就提到“加强新型胶凝材料、低碳混凝土、木竹建材等低碳建材产品研发应用”的发展目标^[1], 也将“低碳混凝土”提到了国家推动“双碳”的战略高度。可见, 推进和发展“低碳混凝土”已成为混凝土乃至建材行业的重要发展方向, 开发和应用无熟料胶凝材料代替混凝土中的水泥也将是混凝土走向“低碳化”的关键环节^[2]。

无熟料胶凝材料是指以工业废料为主要原材料, 无硅酸盐水泥熟料或含有不超过胶凝材料 5% 熟料组成的胶凝材料。而无熟料胶凝材料混凝土就是利用无熟料胶凝材料和机制骨料配制而成的混凝土, 大量利用矿渣、粉煤灰等工业废料, 既可以减少工业固废的堆积, 又可以提高固废材料的利用率。无熟料胶凝材料混凝土具有更高的经济性; 在现代混凝土技术平台上, 具有技术可行性, 对混凝土行业的低碳发展具有不可估量的重要意义。

1 试验原料与方法

1.1 原材料

P · I 42.5 硅酸盐水泥, SiO_2 含量 $\geq 20.4\%$, 3 d 抗折强度和抗压强度分别为 5.3 MPa、20.2 MPa, 28 d 抗折强度和抗压强度分别为 7.8 MPa、45.3 MPa, 标准稠度用水量为 25.8%; S95 型矿渣, 密度为 2.9 g/cm³, 比表面积为 430 m²/kg, 流动度比为 96%, 7 和 28 d 活性指数分别为 75%、95%; II 级粉煤灰, 密度为 2.35 g/cm³, 比表面积为 409 m²/kg, 需水量比为 98%; 钢渣粉密度为 3.05 g/cm³, 比表面积为 686 m²/kg, 7 和 28 d 活性指数分别为 68%、84%; 铁尾矿微粉密度为 2.82 g/cm³, 比表面积为 545 m²/kg; 熟石灰有效成分 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \geq 95\%$, 烧失量 2.6%, 白色粉末状; 脱硫石膏主要矿物成分为二水硫酸钙 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 粉磨比表面积为 420 m²/kg; 外加剂采用聚羧酸高效减水剂, 减水率

38%, 含气量为 2.8%, 固含量为 40%。主要原材料的化学组成见表 1, 无熟料胶凝材料的组成见表 2, 混凝土的试验配合见表 3。

表 1 主要原料的化学组成

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Loss
矿渣	31.70	15.81	2.49	35.79	9.57	0.43	1.05
粉煤灰	45.33	34.51	7.44	4.89	2.53	0.94	0.38
钢渣	32.18	6.95	37.49	10.83	5.33	2.14	1.65
铁尾矿	33.24	6.88	34.52	10.78	5.27	2.69	1.92
脱硫石膏	6.67	0.88	0.06	39.24	0.58	41.27	9.74

表 2 无熟料胶凝材料组成

试验编号	水泥	矿渣	粉煤灰	钢渣	尾矿微粉	熟石灰	脱硫石膏
M1-I	—	55	15	10	10	2	8
M2-I	—	55	15	10	8	2	10
M3-I	—	60	10	10	10	2	8
M4-I	—	60	10	10	8	2	10
M5-I	—	45	5	35	5	—	10
M6-I	—	55	3	28	2	1	11
M7-I	—	52	5	27	4	1	11
M1-II	5	55	15	10	5	2	8
M2-II	5	55	15	10	5	—	10
M3-II	5	60	10	10	5	2	8
M4-II	5	60	10	10	3	—	12
M5-II	5	45	5	30	5	—	10
M6-II	3	55	2	27	1	1	11
M7-II	5	52	3	27	3	—	10

注: I 类无熟料胶凝材料不含水泥, II 类无熟料胶凝材料含不超过胶凝材料 5% 的 P · I 型硅酸盐水泥。

表 3 混凝土配合比

编号	胶凝材料	粗骨料	细骨料	水
M7-I ~ M7-II	425	1004	789	170

1.2 试验方法

在试验准备阶段, 对钢渣和脱硫石膏在 60 ℃ 下烘干后进行了粉磨处理。无熟料胶凝材料标准稠度用水量、凝结时间检验方法按 GB/T 1346—2001 《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行。

胶砂流动度的测定参考现行国家标准 GB/T 2419—2005 《水泥胶砂流动度测定方法》; 通用胶砂强度试验符合现行国家标准 GB/T 17671 《水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)》的有关规定, 采用无熟料胶凝材料在 0.5 的水胶比下制备胶砂试件; 专用胶砂强度试验参考 T/CECS 689—2020 《固废基胶凝材料应用技术规程》, 采用无熟料胶凝材料掺入适量聚羧酸系高性能减水剂, 在水胶比为 0.32、胶砂流动

材料科学

度 160~200 mm 条件下制备胶砂试件。

按照 CB/T 50080-2011《普通混凝土拌合物性能试验方法》测定新拌混凝土的坍落度和扩展度,根据 GB/T 50081-2002《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》测无熟料胶凝材料混凝土 7、28 和 56 d 抗压强度。

2 试验结果与分析

2.1 标准稠度用水量和凝结时间

2.1.1 标准稠度用水量

由表 4 可以看出,在由矿渣、粉煤灰、钢渣、铁尾矿微粉、氢氧化钙、脱硫石膏组成的无熟料胶凝材料体系中,标准稠度用水量在 28.5%~30.5% 之间。标准稠度用水量随着矿渣含量的增加而增大,其中在掺胶凝材料 5% 水泥熟料、矿渣掺量为 60% 的情况下,标准稠度用水量达到了 30.0% 以上,这主要是因为矿渣的 CaO 和 AlO₃ 含量较高,从 C₃A、C₃S、C₄AF、C₂S 四种矿物组成成分来看,C₃A 需水量最大且水化速度最快,C₃A 的含量与标准稠度用水量在一定情况下存在线性关系。

表 4 无熟料胶凝材料标准稠度用水量及凝结时间
Table 4 Water consumption and setting time for standard consistency of clinker-free cementitious materials

试验编号	标准稠度用水量/%	凝结时间/min	
		初凝	终凝
M1-I	28.9	175	295
M2-I	28.8	216	342
M3-I	29.5	156	220
M4-I	29.2	224	272
M5-I	28.7	242	484
M6-I	28.6	208	425
M7-I	28.6	213	437
M1-II	29.9	164	283
M2-II	29.7	192	298
M3-II	30.3	143	208
M4-II	30.0	197	256
M5-II	29.4	247	498
M6-II	29.0	215	436
M7-II	29.2	229	458

2.1.2 凝结时间

在 I 类和 II 类无熟料胶凝材料中,初凝时间均大于 150 min,终凝时间在 200~460 min 之间。其中钢渣含量较高的 M5、M6、M7 三组初凝时间大于 200 min,终凝时间在 400 min 以上,但参考 T/CECS 689-2020《固废基胶凝材料应用技术规程》,满足初凝时间 ≥ 60 min,终凝时间 ≤ 600 min。从 M1~M6 六

组可以看出脱硫石膏含量越高,初凝、终凝凝结时间越长,这是因为脱硫石膏对胶凝材料体系中一些水化较快的矿物(例 C₃A)起到一定的缓凝作用^[3],生成物钙矾石晶体将矿物颗粒包裹,隔离水分使其渗透速度降低,导致矿物水化凝结速度减缓。

2.2 胶砂流动度

2.2.1 通用胶砂流动度

图 1 为通用胶砂流动对比图。由图 1 可知,不同配合比的无熟料胶凝材料在 0.5 的水胶比下,胶砂流动度都较好,均在 200~240 mm 范围内。总体来看,矿渣和粉煤灰掺量较高、钢渣掺量较低的胶砂流动度略高于矿渣和粉煤灰掺量较低、钢渣掺量较高的胶砂流动度。这主要为两方面的原因,一是因为粉煤灰具有一定的滚珠效应有效降低了浆体的塑性黏度^[4],矿渣水化时所需要的水较少,从而在相同水胶比的情况下增加了砂浆的流动度;二是因为钢渣的比表面积较大,相比其他粉料颗粒更细,使得整个浆体体系中粉料所需的用水量增加从而使体系变得黏稠,胶砂流动速度有所降低。

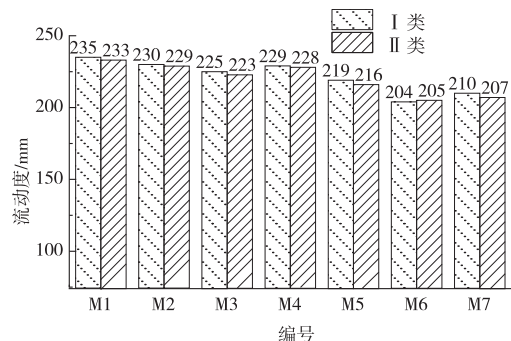


图 1 通用胶砂流动度对比图
Fig. 1 The comparison chart of general rubber sand flowability

2.2.2 专用胶砂流动度

控制减水剂用量为 1.8 g、用水量为 144 mm 时, I 类和 II 类无熟料胶凝材料的流动度均在 160~200 mm 之间。根据图 2 可知,矿渣和粉煤灰掺量较高、钢渣掺量较低的胶砂流动度均比矿渣和粉煤灰掺量较低、钢渣掺量较高所配制的胶砂流动度小,这与通用胶砂法所得不同。M7 的胶砂流动度可达到 195 mm 及以上,超过 M1 流动度 30 mm 以上。由此可见,钢渣含量较高的 M5、M6、M7 几组胶凝材料与减水剂的相容性好于钢渣含量较低的 M1、M2、M3 和 M4 几组胶凝材料。不同配合比的无熟料胶凝

材料对减水剂适应性不同，因此减水剂用量在同一范围内时，不同配合比的无熟料胶凝材料配制胶砂的流动度存在差距。

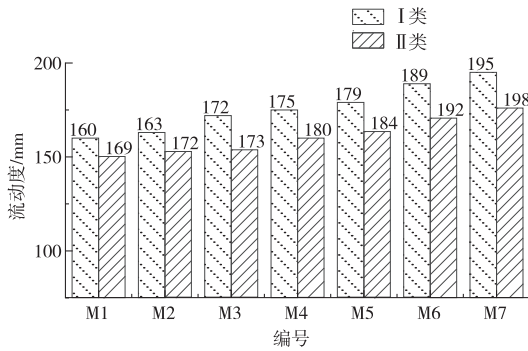


图 2 专用胶砂流动度对比图

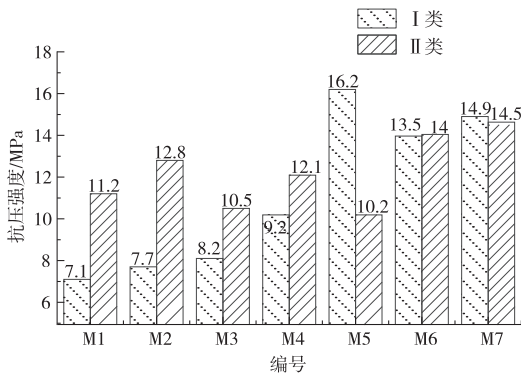
Fig. 2 The comparison chart of flowability of special adhesive sand

2.3 胶砂强度

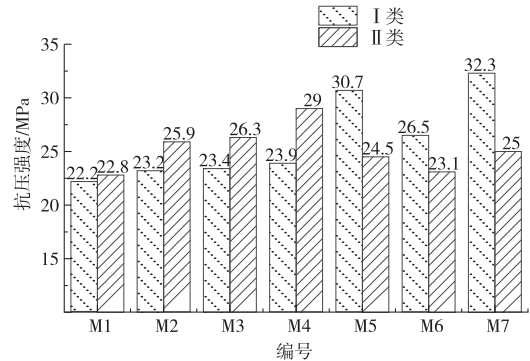
2.3.1 通用胶砂强度

图 3 为不同无熟料胶凝材料在 3、28 和 56 d 龄期下通用胶砂强度的对比图。随着 3、28 和 56 d 龄期增长，胶砂的抗压强度和抗折强度呈现增长的趋势。

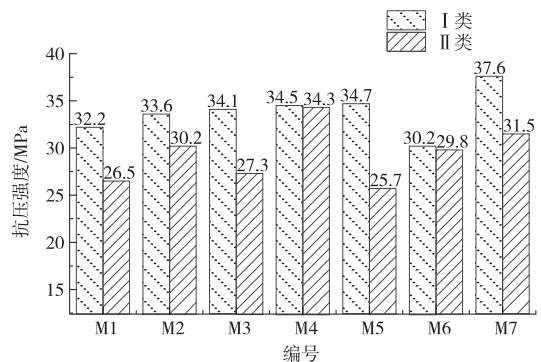
从 3 和 28 d 龄期看，I 类无熟料胶凝材料中钢渣含量较高的抗压强度较高，而 II 类无熟料胶凝材料中钢渣含量较低的抗压强度则相对较高。从 56 d 龄期来看，I 类无熟料胶凝材料的抗压强度略高于 II 类无熟料胶凝材料。钢渣含量较高的 II 类无熟料胶凝材料胶砂强度相对较低的主要原因是钢渣中 C_2S 、 C_3S 及 CaO 、 MgO 等碱性氧化物水化产生了氢氧根离子^[5]，为矿渣的水化提供了碱性环境，两者相互促进，达到一个平衡状态，而水泥水化同样会产生氢氧根离子，这样水泥的加入就破坏了原有的体系平衡。



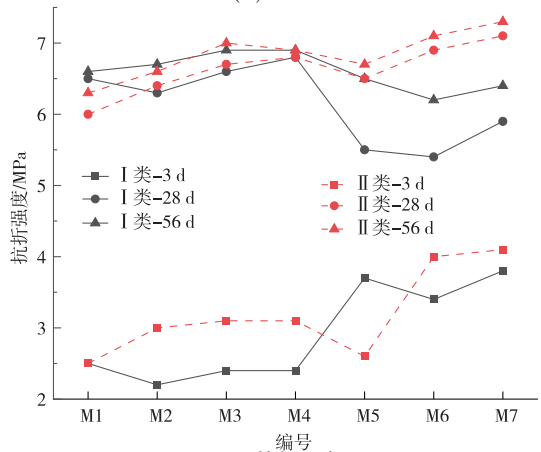
(a) 3 d



(b) 28 d



(c) 56 d



(d) 抗折强度

图 3 通用胶砂强度对比图

Fig. 3 The Comparison Chart of General Rubber Sand Strength

2.3.2 专用胶砂强度

图 4 为不同无熟料胶凝材料在 3、28 和 56 d 龄期下的专用胶砂强度对比图。随着龄期增长，胶砂的抗折强度和抗压强度也在不断增长，同时也可以看出采用专用胶砂法配制的胶砂强度较高。钢渣含量较低的 I 类无熟料胶凝材料掺入 3% 或 5% 水泥熟料后强度有所增加，钢渣含量较高的 II 类无熟料胶凝材料则与之相反。从 3 d 强度来看，矿渣掺量高、钢渣掺量较少的 II 类无熟料胶凝材料抗压强度发展较

材料科学

快,最高可达 24 MPa 以上;从 28 d 强度来看,石膏和钢渣掺量较低的 I 类无熟料胶凝材料抗压强度高且在 42 MPa 以上,钢渣掺量较少的 II 类无熟料胶凝材料抗压强度达到了 30 MPa;从 56 d 强度来看,钢渣和石膏掺量较低的 I 类和 II 类无熟料胶凝材料

抗压强度无显著差别,但石膏掺量的影响较大,例如 II 类无熟料胶凝材料 M4-II,石膏掺量 12%,各龄期强度显著较高;I 类无熟料胶凝材料中钢渣掺量较高的 M5、M6、M7 抗压强度在 50 MPa 以上。

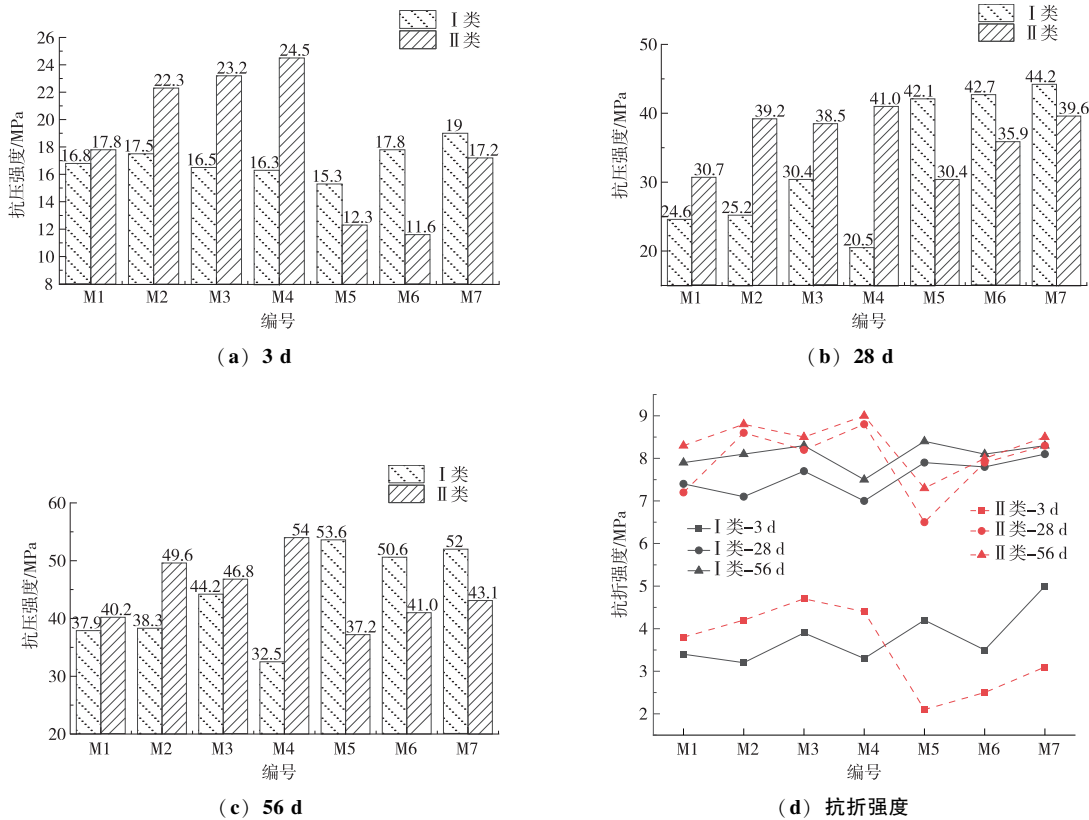


图 4 专用胶砂强度对比图
Fig. 4 The comparison chart of special rubber sand strength

2.4 混凝土工作性与强度

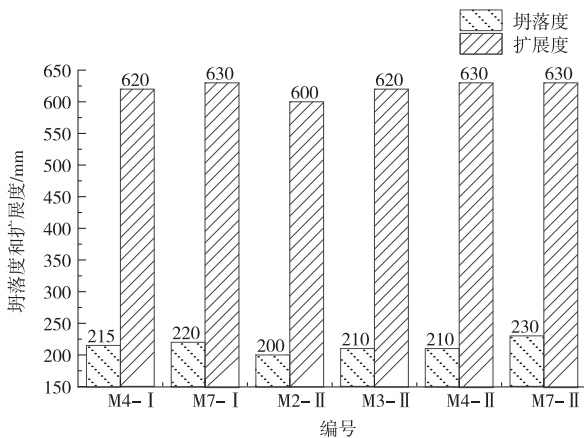


图 5 混凝土坍落度与扩展度对比图
Fig. 5 The comparison chart of concrete slump and expansion

综合考虑无熟料胶凝材料标准稠度用水量、凝结时间、胶砂流动度及胶砂强度等因素,选用 M4-I、M7-I、M2-II、M3-II、M4-II、M7-II 六种无熟料胶凝材料配比配制 0.4 水胶比的混凝土。图 5 为混凝土坍落度与扩展度对比图,图 6 为抗压强度对比图。

由图 5 可知,6 组不同配比的无熟料胶凝材料混凝土坍落度在 200 mm 以上,扩展度在 600 mm 以上,均满足泵送混凝土的要求。无熟料胶凝材料与减水剂的相容性虽然有所不同,但减水剂用量在 0.3% 左右均可达到坍落度和扩展度要求。并且混凝土出机状态良好,无泌水离析等情况出现,具有较好的工作性能。

由图 6 可知,在矿渣和粉煤灰掺量较低、钢渣

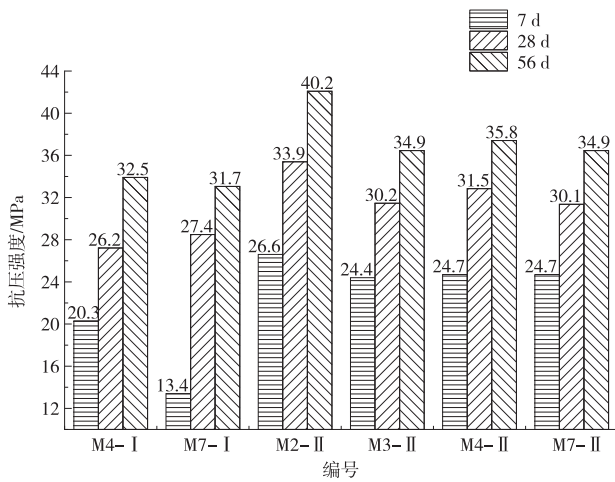


图6 混凝土抗压强度对比图

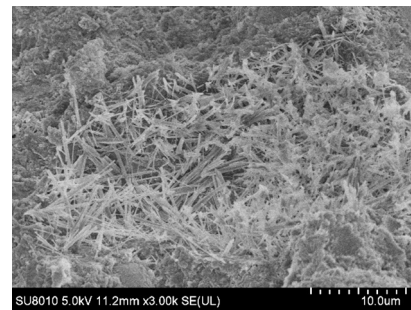
Fig. 6 Comparison chart of compressive strength of concrete

含量较高的 M7-I 中, 7 d 强度增长较慢, 但 7 d 到 28 d 强度增长了 2 倍左右, 28 d 后强度增长缓慢; 矿渣掺量较高、钢渣掺量较低的 M4-I、M2-II、M3-II、M4-II 在 7 d 前强度增长较快, 7 d 到 28 d 强度依次增长了 29.1%、27.4%、23.8%、27.5%, 28 d 到 56 d 强度增长了 24.0%、18.6%、15.6%、13.7%, 7 d 后相对于 7 d 前强度增长速度缓慢, 这同 M7-II 强度增长速度类似。这也能反映出该无熟料胶凝材料体系普遍前期强度增长较快, 而后期强度会出现增长缓慢的情况。除了熟石灰的溶解和水泥熟料水化产生氢氧根离子外, 钢渣中的 C_2S 、 C_3S 及 CaO 、 MgO 等碱性氧化物水化同样可以产生氢氧根离子, 在这样的碱性环境下促进了钢渣玻璃体结构分解^[6], 同时钢渣溶出的 Ca^{2+} 激发矿渣水化反应的进行, 而矿渣对 Ca^{2+} 的吸收又会促进钢渣的进一步水化^[7], 胶凝体系中水化产物不断增加导致混凝土密实度提高, 这是混凝土前期强度增长速度较高的主要原因, 而后随着反应的进行, 体系中 pH 值降低, 为矿渣水化提供碱性环境的氢氧根离子减少, 矿渣的水化反应减缓导致 7 d 后强度增长速度减慢。6 组不同配比的无熟料胶凝材料混凝土 28 d 强度在 25~34 MPa 之间, 达到了 C20~C25 混凝土强度要求; 56 d 强度在 31~41 MPa 之间, 均达到了 C25~C30 混凝土强度要求。

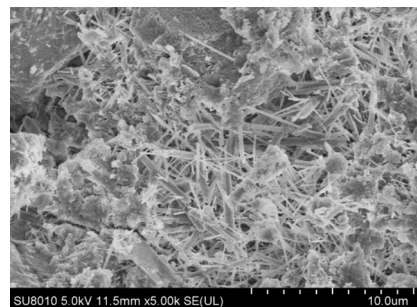
2.5 胶凝材料微观结构

图 7 为 28 d 龄期时无熟料胶凝材料混凝土通过 SEM 对内部微观结构进行的观察。由图 7 可知, 混

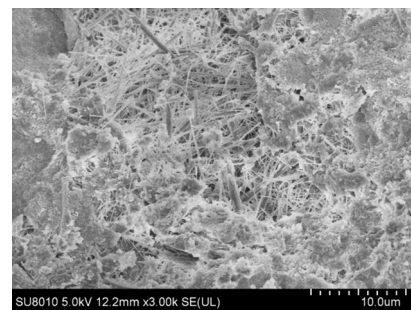
凝土水化产物中有大量针棒状 AFt 和纤维状及絮状 C-S-H 凝胶, 及少量未水化的球状粉煤灰颗粒等物质, 其中 C-S-H 凝胶作为无定型矿物有着很大的比表面积^[8], 对混凝土强度的发展有着重要作用。随着无熟料胶凝材料中矿渣在与钢渣不断协同促进作用的进行和粉煤灰等活性物质不断水化, 水化产物数量也随之增加, 再加上针棒状的 AFt 晶体相互搭接并穿插在 C-S-H 凝胶中, 这使硬化浆体的结构更加紧密、混凝土体系更加稳定。同时超细磨尾矿使得混凝土内部缺陷减少, 从而增大了硬化浆体的密实度^[9], 这也对混凝土的抗压强度发展有着重要影响。



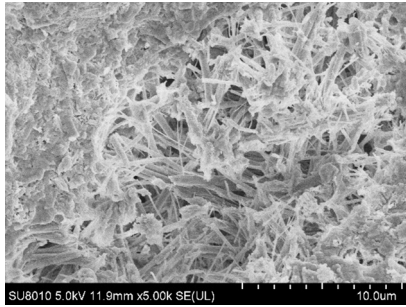
(a) M4-I



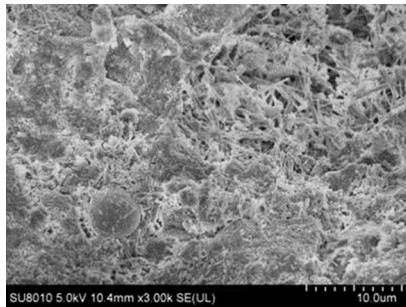
(b) M7-I



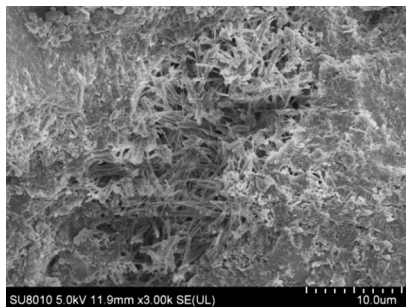
(c) M2-II



(d) M3-II



(e) M4-II



(f) M7-II

图7 各组混凝土胶凝材料水化 28d SEM 图

Fig. 7 The SEM images of each group of concrete cementitious materials after 28 days of hydration

3 结论

(1) 无熟料胶凝材料标准稠度用水量在 28.5%~30.5% 之间, 初凝时间均大于 150 min, 终凝时间在 200~460 min 之间。

(2) 无熟料胶凝材料的通用胶砂流动度均在 200~240 mm 范围内; 钢渣掺量较低的专用胶砂流动度比钢渣掺量较高所配制的专用胶砂流动度偏小。

(3) 对于 I 类无熟料胶凝材料, 早期钢渣掺量较高的通用胶砂抗压强度较高, 56 d 时与钢渣掺量低的通用胶砂强度相差不大, 而钢渣掺量较高的专用胶砂抗压强度也较高, 56 d 时专用胶砂抗压强度可达 50 MPa; II 类无熟料胶凝材料中钢渣掺量较低、石膏掺量较高的通用胶砂抗压强度和专用胶砂抗压强度都相对较高。

(4) 无熟料胶凝材料混凝土工作性良好, 前期抗压强度增长较快, 28 d 抗压强度满足 C20~C25 混凝土强度要求, 56 d 满足 C25~C30 混凝土强度。

参 考 文 献

- [1] 武献鹏, 卢俊杰, 赵忠宇, 等. 用于替代水泥制备混凝土的低碳胶凝材料研究现状与发展趋势 [C] // 第二十二届全国现代结构工程学术研讨会论文集. 2022: 343-348.
- [2] 混凝土低碳化哪个环节最关键 [J]. 江西建材, 2021, (12): 2.
- [3] 施惠生, 刘红岩. 脱硫石膏在矿渣水泥中的资源化利用 [J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2008, 36 (1): 66-70.
- [4] 韩建国, 毕耀, 黎梦圆等. 矿物掺合料和化学外加剂对胶凝材料浆体的流变参数的影响 [J]. 土木工程学报, 2021, 54 (10): 55-63.
- [5] 朱庚杰, 朱万成, 齐兆军等. 固废基充填胶凝材料配比分步优化及其水化胶结机理 [J]. 工程科学学报, 2023, 45 (8): 1304-1315.
- [6] 李云云. 矿渣-钢渣-脱硫石膏胶凝材料固化含铋尾矿及机理研究 [D]. 北京科技大学, 2022.
- [7] 崔孝炜, 倪文, 狄燕清. 钢渣矿渣基全固废胶凝材料的化学活化 [J]. 硅酸盐通报, 2018, 37 (4): 1411-1417.
- [8] 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.
- [9] 宋少民, 张乐义, 李紫翼. 铁尾矿微粉对水泥混凝土后期性能的影响 [J]. 混凝土, 2019 (1): 128-131, 145.