

Influence of Ground Slag on Durability of Cement

Yinsuo Dai

College of Defense Engineering, PLA University of Science and Technology, Nanjing Jiangsu
Email: ysdaii@163.com

Received: Nov. 9th, 2015; accepted: Nov. 27th, 2015; published: Nov. 30th, 2015

Copyright © 2015 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Experiment of cement with ground slag shows that ground slag can improve the properties of cement such as coefficient of resistance to chemical corrosion, dry shrinkage, and carbonation coefficient, freezing and thawing resistance by 10%. The microstructure-analysis by using SEM, TG-DTA, XRD and MIP shows that the ground slag can absorb the productions of hydrating cement: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, and C-S-H gel is formed, which can refine the distribution of pore structure and increase the density of cement-stone, therefore improving the durability.

Keywords

Ground Slag, Cement, Durability, Microstructure-Analysis

矿渣微粉对水泥耐久性能影响的研究

戴银所

解放军理工大学国防工程学院, 江苏 南京
Email: ysdaii@163.com

收稿日期: 2015年11月9日; 录用日期: 2015年11月27日; 发布日期: 2015年11月30日

摘要

矿渣微粉具有一定的水化活性, 掺入水泥浆体后能够明显提高水泥抗化学侵蚀性能, 抗干缩, 抗碳化, 抗冻性等耐久性能, 提高幅度基本可以达到10%左右; 利用SEM, TG-DTA, XRD, 压汞孔分析等方法对水泥水化物进行分析, 结果表明: 矿渣微粉能够吸收水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成C-S-H凝胶, 导致降低

孔径, 优化孔结构, 从而提高水泥石的密实度, 从而改善水泥的各项性能。

关键词

矿渣微粉, 水泥, 耐久性, 微观分析

1. 引言

海洋是我国今后可持续发展的重要空间和资源支撑, 也是和平崛起的基本保障。我国在中、远海能够进行资源开发的重要前提就是在海洋恶劣环境下建设高耐久、高防护能力的工程; 混凝土等建筑材料的高耐久性是核心的技术之一。矿渣微粉作为混凝土掺合料不仅可等量取代水泥, 而且提高了混凝土的物理力学性能和耐久性能, 并能为混凝土带来一些特殊的优良性能; 如明显降低混凝土水化热, 有利于防止大体积混凝土内部温升引起的裂缝; 提高硬化混凝土抗硫酸盐性能, 耐海水性能良好, 抑制盐类渗透; 抑制混凝土的碱集料反应等等[1]-[3]。

2. 原材料和实验方法

2.1. 原材料

采用南京大连山水泥厂生产的 42.5 普通硅酸盐水泥, 水泥安定性合格; 矿渣取自南京 8424 厂; 原材料的化学成分见表 1。为了进一步提高矿渣的化学活性, 对矿渣进行粉磨, 磨细后比表面积分别达到 $404 \text{ m}^2/\text{Kg}$ 、 $640 \text{ m}^2/\text{Kg}$ 。

2.2. 实验方法

(1) 化学侵蚀性能

本试验参照 GB/T749-2008《水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法》进行。将按标准方式制成试件, 先在标准条件下养护 7 天, 然后取出分成四组, 一组放入 20°C 水中, 另外三组分别放入侵蚀液中, 浸泡 28 天后, 取出样品, 测定它们的强度。三组侵蚀溶液分别为: $3\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液, $3\% \text{MgSO}_4$ 溶液, 和模拟海水($2.7\% \text{NaCl} + 0.32\% \text{MgCl}_2 + 0.22\% \text{MgSO}_4 + 1.3\% \text{K}_2\text{SO}_4$)。根据在侵蚀液与淡水中浸泡后的抗压强度可以计算出它们的抗蚀系数, 抗蚀系数越大, 抗化学侵蚀性能越好。

(2) 水泥净浆干缩试验

本试验参考 JC/T 603-2004 水泥胶砂干缩试验方法进行。净浆试样成型后, 先经标准条件养护 24 ± 2 小时, 脱模后再将放入 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的水中养护 6 天, 用比长仪测定初始读数; 然后将试件放入 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 相对湿度为 $60\% \pm 5\%$ 的干空气中养护至 7 天, 14 天, 21 天, 28 天后, 再测定长度。

(3) 水泥净浆抗碳化试验

本试验按照 GBJ82-85《普通混凝土长期性能和耐久性试验方法》进行。将水泥试样在标准养护室养护 7 天后, 在 $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干 24 小时, 冷却到室温, 然后放在碳化器中碳化。碳化器中以饱和硝酸镁 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(即溶液中有过量固体)作湿度稳定剂, 使环境相对湿度保持在 52% 左右, CO_2 经过湿度控制器不断通入碳化器中, 再经排气口排空。碳化 28 天后, 取出测定抗压强度。

(4) 冻融循环

根据 GB/T50082-2009《普通混凝土长期性能与耐久性试验方法标准》中的快冻法进行冻融循环试验。试样拆模后立即置于 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 相对湿度大于 90% 的标准养护室内养护; 7 天后进行冻融试验。

对比试样则应继续保留在标准养护室，直至冻融循环 50 次完成后，与冻融试样同时测定抗压强度。

2.3. 机理分析仪器

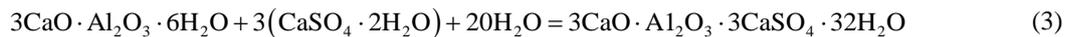
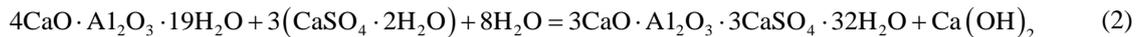
H-800 型扫描电子显微镜，日本日立公司制造；12 KW、DMAX-RB 型全自动 X-射线衍射仪，日本理学公司制造；北京光学仪器厂制造的 WCT-2 型差热分析仪。并采用美国 QUANTACHROME 公司 Poremaster GT-60 压汞仪对硬化浆体进行孔的结构进行分析。

3. 耐久性能测试结果与分析

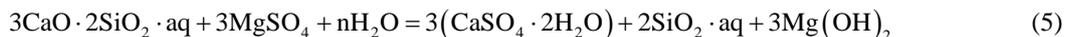
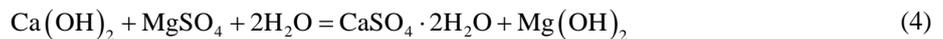
3.1. 抗硫酸盐性能

水泥中掺入矿渣微粉，除在掺量较少 5% 时对水泥抗 Na_2SO_4 溶液腐蚀能力提高不明显外，对水泥抗 3% Na_2SO_4 溶液，3% MgSO_4 溶液，和模拟海水腐蚀能力都有明显提高(见表 2)。

以 Na_2SO_4 为例，其与水泥石组分氢氧化钙和水化铝酸钙发生如下反应：



(1) 式中生成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 迅速达到平衡且析晶，其体积比原先 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 大 1.24 倍，能产生膨胀，称为石膏侵蚀。(2)、(3) 两式为水化铝酸钙与(1)式生成的硫酸钙继续反应而生成钙矾石，称为硫铝酸盐侵蚀。由于这种新生成的钙矾石使固相体积增加，在水泥石内部孔隙不足时，便会产生强大的内膨胀应力，以致使混凝土受到腐蚀而破坏，表现为膨胀，开裂，剥落和解体。而在 MgSO_4 溶液中不仅有 SO_4^{2-} 的侵蚀，还有 Mg^{2+} 的破坏作用，它可以使水化硅酸钙分解，从而破坏它的胶凝作用。它们之间的反应为：



(4) 式反应与(1)式相似可以引起膨胀，同时也能提供 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与水化铝酸钙反应生成钙矾石，同样也可引起钙矾石膨胀(见(2)式)；反应(5)可使水化硅酸钙分解为石膏和硅胶，从而失去胶结性能。

粒化高炉矿渣的主要化学组成 CaO ， Al_2O_3 ， MgO 具有一定的活性。通常认为，粒径小于 $10 \mu\text{m}$ 的矿渣颗粒参与 28 天前的混凝土强度， $10 \sim 45 \mu\text{m}$ 的参与后期强度，而大于 $45 \mu\text{m}$ 的颗粒则很难水化[4]。矿渣微粉在水泥矿物水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的作用下，玻璃体解离，生成水化硅酸盐，水化铝酸钙等，在硫酸盐激发剂如 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 和 CaSO_4 作用下生成 AFt 相。这些水化产物不仅使水泥中游离 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相对减少，尺寸缩小，分散度提高，而且还大大增加 C-S-H 凝胶的数量，填充孔隙，改善孔结构，从而有利于降低腐蚀，由于微粉能吸收水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，减少了抗硫酸盐性能较差的水化产物，所以可以提高水泥的抗硫酸盐的侵蚀能力[5]。

Table 1. Chemical composition of materials/%

表 1. 原材料化学组成/%

材料	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O+K ₂ O	烧失量	f-CaO
水泥	65.58	1.43	4.71	21.30	4.96		0.40	2.48
矿渣	35.19	11.25	1.79	35.50	12.40	1.66		

3.2. 水泥净浆干缩试验

从表 3 可见：在水泥中掺矿渣微粉后四个龄期的干缩率都比纯水泥净浆小；掺量增加或龄期增加，干缩率都逐渐减少，最大降低幅度都超过 20%。

关于水泥干缩机理的原因可解释如下：通常水泥浆体在保持 100%湿度时，尺寸是稳定的，但是当其暴露于相对湿度低于 100%的周围环境时，硬化水泥浆体将开始失去水分而导致体积收缩。因此，硬化水泥浆体的收缩是与失水密切相关的。目前普遍认可的观点是：从小毛细孔中失水会产生较大的干缩；而大毛细孔中失水并不会引起大的收缩[6]-[8]。掺入微粉时，火山灰效应生产凝胶不仅可以提高水泥石的弹性模量以及粘结强度，而且能够填充水泥石中的孔隙，优化孔结构，阻止毛细孔水分的过多蒸发，从而减小干缩。

3.3. 水泥净浆抗碳化试验

从表 4 可见：在水泥中掺矿渣微粉，能够明显提高抗碳化能力。随掺量和细度的增加，提高幅度从 5%到 8%。

碳化是由于 CO_2 渗入到水泥石的开放孔中，破坏水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 而导致水泥性能的下降； $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 被碳化成 CaCO_3 ，轻度碳化时因 CaCO_3 填充孔隙，提高了致密度和强度，过度碳化可使水化产物被破坏而导致凝胶性能下降，微结构破坏；但在水泥中掺有一定的矿渣微粉，通过火山灰反应一方面可以减少可能被碳化的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的量，而且水化产物能够阻塞孔隙，细化孔结构，提高水泥石的致密度和抗渗能力，从而提高抗碳化能力[9]-[11]。

值得注意的是本试验是在强化条件下测定和比较各种水泥的抗碳化性能的，而实际条件下，由于空气中 CO_2 浓度很低，所以各种水泥的碳化速度很慢，对水泥混凝土的影响也较小。

Table 2. Properties of resistance to chemical corrosion of hardened cement with ground slag
表 2. 掺矿渣微粉的水泥净浆抗硫酸盐性能

掺量/%	细度/ m^2/Kg	淡水/ MPa	3% Na_2SO_4 溶液		3% MgSO_4 溶液		模拟海水	
			强度/ MPa	抗蚀系数	强度/ MPa	抗蚀系数	强度/ MPa	抗蚀系数
0		54.88	46.25	0.84	41.90	0.76	36.38	0.66
5	404	63.56	52.45	0.82	49.94	0.79	44.23	0.70
5	640	65.85	55.63	0.84	52.35	0.79	46.35	0.71
10	404	66.15	57.35	0.87	51.62	0.78	46.62	0.71
10	640	67.01	61.19	0.91	55.11	0.82	48.76	0.73

Table 3. Dry shrinkage of hardened cement with ground slag/%
表 3. 掺矿渣微粉水泥净浆干缩率试验结果/%

掺量/%	细度/ m^2/Kg	7 天	14 天	21 天	28 天
0	0	0.13	0.25	0.27	0.28
5	404	0.12	0.20	0.22	0.25
5	640	0.11	0.19	0.21	0.24
10	404	0.11	0.19	0.21	0.23
10	640	0.10	0.17	0.19	0.22

3.4. 冻融循环

从表 5 可见：在水泥中掺矿渣微粉，能够明显提高抗冻性能。随掺量和细度的增加，提高幅度从 4% 到 10%。

冻融破坏是由于水泥石内部孔隙中的水在负温下结冰后体积膨胀造成的静水压力，以及因冰水蒸汽推动未冻水向冻结区的迁移所造成的渗透压力，当这两种内应力超过水泥石的抗拉强度时便产生裂缝，多次冻融使裂缝不断扩展直至破坏。静水压力的的大小取决于孔的尺寸、相邻孔之间的距离及孔隙中水结冰的速度。由于掺入微粉不仅能够填充孔隙，而且二次水化产物 C-S-H 凝胶体能够降低孔隙率，细化孔结构，减小孔径或阻塞孔隙，减少水的进入；同时也就能够减少由于冰的膨胀对结构的损害[12]-[14]，因此，磨细矿渣粉的掺入可改善混凝土的抗冻性。

4. 微观测试结果与分析

4.1. 扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)

水泥 28 天净浆一个，在无水酒精中终止水化后，取出经 $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 干燥 5 小时，然后通过 SEM 进行水化产物形貌观察和分析，结果见图 1。

在水泥石扫描电镜照片图中，掺矿渣微粉试样结构明显均匀和致密，阻碍水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的晶体可以自由生长。

4.2. 压汞孔分析(Mercury Intrusion Porosimetry, MIP)

从图 2 可以看到大于 50 nm 的大孔数量迅速减少，1~5 nm 的小孔数量也明显减少。矿渣微粉的微细

Table 4. Carbonation coefficient of hardened cement with ground slag/%

表 4. 掺矿渣微粉碳化试验结果/%

掺量/%	细度/m ² /Kg	水中养护强度/MPa	碳化强度/MPa	抗压强度比/%
0		54.88	49.46	88.1
5	404	63.56	59.12	93.0
5	640	65.85	62.48	94.8
10	404	66.15	62.31	94.2
10	640	67.01	63.73	95.1

Table 5. Test result of freezing and thawing cycles of hardened cement with ground slag

表 5. 掺矿渣微粉水泥净浆抗冻性试验结果

掺量/%	细度/m ² /Kg	水中养护强度/MPa	抗冻性强度/MPa	抗压强度比/%
0	0	54.88	45.28	82.5
5	404	63.56	54.28	85.4
5	640	65.85	59.92	89.5
10	404	66.15	59.33	89.7
10	640	67.01	61.13	91.2

颗粒均匀分布在水泥颗粒中，发生火山灰反应生成二次 C-S-H 凝胶，使硬化水泥浆体内性能不稳定的氢氧化钙转为结构上致密、性能上稳定的胶凝物质，使凝胶孔相对增多，新生凝胶填充了部分气孔和毛细孔，使总孔隙率降低，平均孔径减小，改善了孔结构，进一步细化，分布更合理，结构更加致密。

4.3. 差热分析(Differential Thermal Analysis, DTA)

在 DTA 曲线上:81℃~160℃为 C-S-H 凝胶和 AFt 脱水峰,457℃~464℃为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解吸热峰,695℃~718℃为少量碳化生成的碳酸钙 CaCO_3 的热效应。

从图 3(a)中,可以看出:对纯水泥净浆,随龄期增加, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸热谷 C-S-H 凝胶和 AFt 吸热谷两个吸热谷都逐渐变大。而掺矿渣微粉的水泥净浆如图 3(b),随龄期的增加, C-S-H 凝胶和 AFt 吸热谷却逐渐变大,而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸热谷 3 天时明显小于 28 天的值,3 个月时又变小。这主要是因为 3 天时矿渣微粉的活性还不明显,此时随水泥水化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量逐渐增加,28 天后矿渣微粉水化速度加快,吸收 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成 C-S-H 凝胶和钙矾石能力增加。

4.4. X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)分析

从图 4 可以看到:水泥中掺入矿渣微粉,水化产物主要为氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,少量单硫型水化硫铝酸钙 AFm 和钙矾石 AFt,以及碳酸钙 CaCO_3 。掺入矿渣微粉后,随时间的增加, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰先增加,

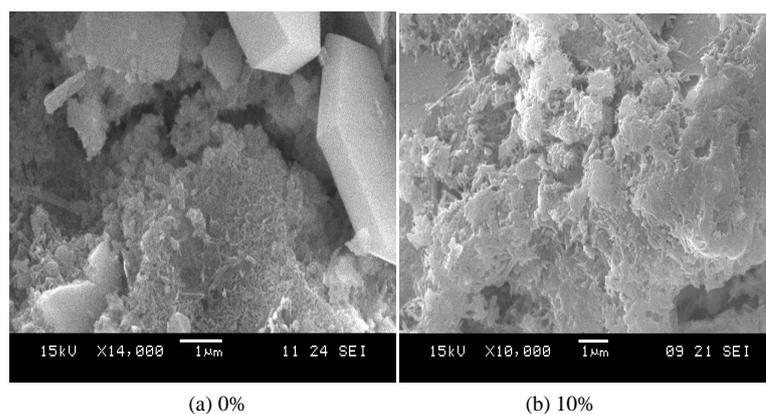


Figure 1. SEM image of hardened cement with ground slag ($640 \text{ m}^2/\text{Kg}$) at 28 days

图 1. 掺矿渣微粉($640 \text{ m}^2/\text{Kg}$)水泥净浆水化 28 天的 SEM 照片

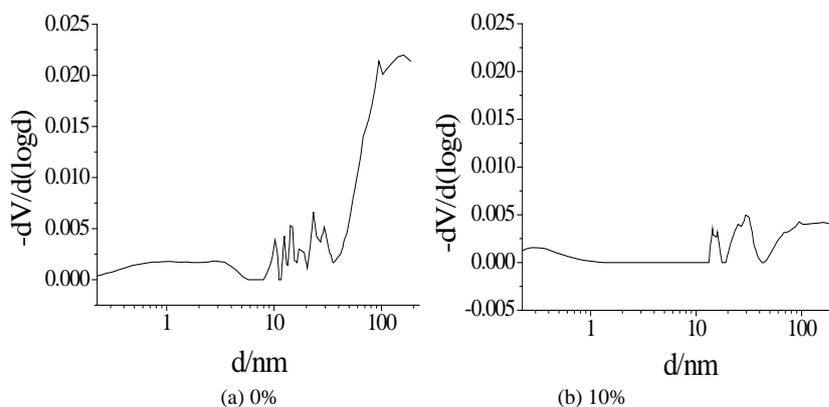


Figure 2. Analysis of pore diameter of hardened cement with ground slag

图 2. 掺入矿渣微粉($640 \text{ m}^2/\text{Kg}$)水泥净浆孔分析

再降低；从图中也可看到，掺矿渣微粉，3天，28天和3个月龄期 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰都远低于对比水泥硬化浆体，而且随龄期的增加峰值越小。这主要是因为3天时矿渣微粉的活性还不明显，此时随水泥水化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量逐渐增加，28天后矿渣微粉水化速度加快，吸收 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成 C-S-H 凝胶和钙矾石能力增加。

4.5. 热重分析(Thermogravimetric Analysis, TGA)

从上节 DTA 的曲线可知：C-S-H 凝胶及钙矾石 AFt 相脱水的温度在 93-156°C 范围， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱水温度为 459°C~464°C 范围，水化浆体中碳化生成的碳酸钙在 695°C~722°C 处分解，故试验中选取 100°C~400°C 和 40°C~500°C 两个温度段的质量损失来分析水化产物的生成量。由于样品是在 $60^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下烘干 6 小时，自由水和毛细孔水基本脱去，因此可以认为：在 400 以前的失重是由水化产物脱水所至。

从表 6 可见：对于水泥浆体，两个温度段的质量损失率都随龄期的增加而增加，这说明水化越完全。掺入矿渣微粉后，100°C~400°C 时，三个龄期天的损失率都明显增加，说明 C-S-H 凝胶及钙矾石 AfT 的量一直增加。28 天以后逐渐增加，在 400°C~500°C 时，3、28 天都比对比净浆大，但 3 个月时不仅下降而且还对比净浆小，这也说明了矿渣微粉水化后期能够吸收 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的能力。

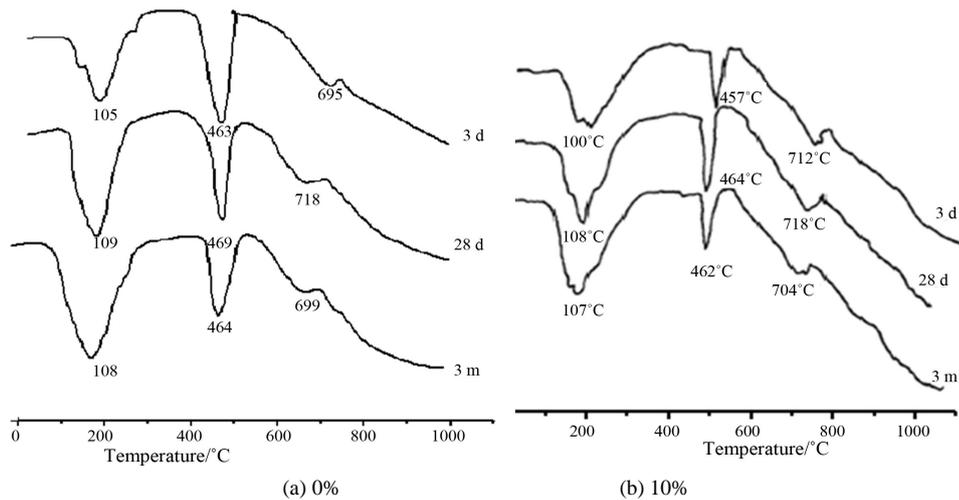


Figure 3. DTA curve of hardened cement with ground slag of different content at different curing time

图 3. 掺矿渣微粉(640 m²/Kg)水泥净浆水化各龄期的 DTA 图

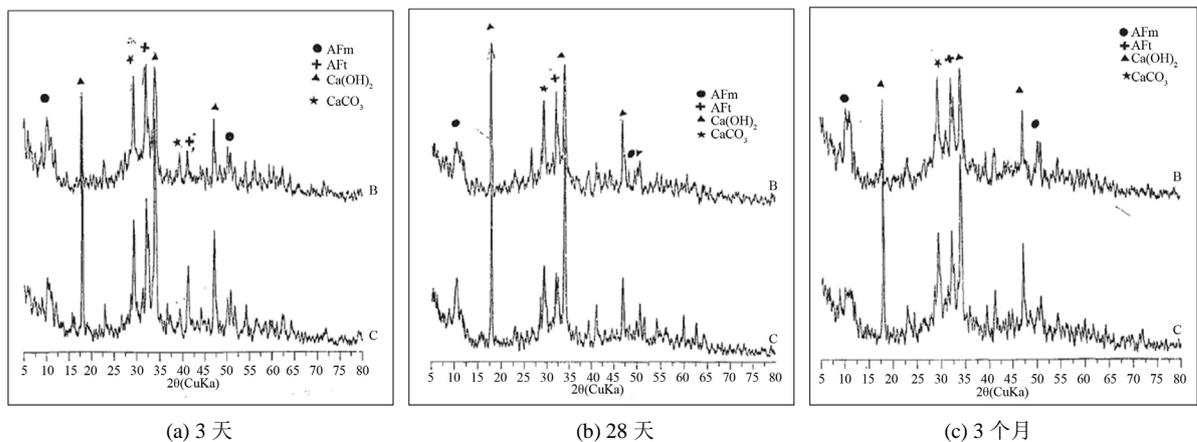


Figure 4. XRD patterns of hardened cement (c) and hardened cement with 10% ground slag (640 m²/Kg) (b)

图 4. 水泥净浆(c)及掺 10%矿渣微粉(640 m²/Kg)硬化浆体的 XRD 图

Table 6. Loss of mass of hardened cement with ground slag at 400°C at different ages/%
表 6. 掺入 10% 矿渣微粉水泥净浆在 400°C 前后各龄期质量损失率/%

物料	龄期	100°C~400°C	400°C~500°C	总损失率
水泥	3 天	1.23	0.84	2.07
	28 天	1.52	0.89	2.41
	90 天	1.76	1.08	2.84
掺矿渣微粉 640 m ² /Kg	3 天	1.44	0.98	2.42
	28 天	1.61	1.20	2.81
	90 天	2.08	1.04	3.12

5. 结论

(1) 掺入矿渣微粉, 能够明显提高水泥抗化学侵蚀性能, 抗干缩, 抗碳化, 抗冻性等耐久性能, 提高幅度基本可以达到 10% 左右;

(2) 从 SEM、MIP、XRD、DTA、TGA 等微观分析结果说明, 矿渣微粉能够吸收水泥水化产物 Ca(OH)₂ 生成 C-S-H 凝胶, 导致降低孔径, 优化孔结构。

基金项目

军队防护工程科研资助项目(KYFYZXJK1207)。

参考文献 (References)

- [1] 王晓飞, 申爱琴. 磨细矿渣改性超细水泥耐久性及其收缩性能研究[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(2): 200-204.
- [2] 丁红霞, 方永浩, 熊静. 大掺量矿渣粉混凝土抗冻性能的研究[J]. 科学技术与工程, 2012, 12(19): 4820-4824.
- [3] 张峰, 祝金鹏, 李术才, 等. 海水侵蚀环境下混凝土力学性能退化模型[J]. 岩土力学, 2010, 31(5): 1469-1474.
- [4] 林冰梅, 罗建中, 曾宪东. 矿渣微粉的生产及其在混凝土中的应用[J]. 广东建材, 2012(7): 5-7.
- [5] 陈仲策, 杨医博, 梁松, 等. 抗海水腐蚀混凝土技术的研究及推广应用[J]. 广东水利水电, 2010(6): 1-4.
- [6] Li, Y., Bao, J.L., Guo, Y.L. (2010) The Relationship between Autogenous Shrinkage and Pore Structure of Cement Paste with Mineral Admixtures. *Construction and Building Materials*, **24**, 1855-1860. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.018>
- [7] 刘有志, 张国新. 混凝土干缩开裂机理宏/细观力学分析研究进展[J]. 水力发电, 2013, 39(4): 24-28.
- [8] 王建福, 杨全兵. 矿渣对净浆早期开裂的影响[J]. 混凝土与水泥制品, 2006(1): 10-13.
- [9] 嵇仙宝. 海相状态下混凝土腐蚀机理及防腐措施研究[J]. 施工技术, 2011(40): 33-35.
- [10] Roziere, E., Loukili, A. and Cussigh, F. (2009) A Performance Based Approach for Durability of Concrete Exposed to Carbonation. *Construction and Building Materials*, **23**, 190-199. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.01.006>
- [11] 元成方, 牛荻涛, 陈娜, 等. 碳化对混凝土微观结构的影响[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(4): 112-119.
- [12] 周胜波, 申爱琴, 冯云, 等. 基于细观孔结构特征探讨矿渣微粉对混凝土抗冻性能的影响[J]. 混凝土, 2012(10): 94-97.
- [13] 沈化荣, 卢小琳, 高培伟, 等. 气孔结构对水泥混凝土抗盐冻性能影响的研究[J]. 混凝土, 2012(8): 8-10.
- [14] 秦宪明, 颜超, 赵娟, 等. 提高海工结构混凝土耐久性的原理和方法[J]. 建筑技术, 2012, 43(1): 18-20.