

目 次

第一届先进胶凝材料研究与应用学术会议

1	预分解磷石膏制备贝利特-硫铝酸盐水泥	梁 娇 楚婉怡 黄永波等
6	玻璃纤维对磷酸镁水泥砂浆力学性能的增强作用及机理	方 圆 陈 兵
10	氧化石墨烯调控水泥基材料形成大规模规整结构及其性能表征	吕生华 罗潇倩 张 佳等
15	响应面方法优化碱激发矿渣-石粉水泥砂浆的研究	张兰芳 刘丽娜 曹 胜
20	干湿变化对多壁碳纳米管/水泥砂浆压阻效应的影响	王燕锋 赵晓华 李庚英
26	弱碱环境下硅灰复合硅酸盐胶凝材料体系硫酸盐侵蚀产物	李 燕 杨旭光 孙道胜等
30	低质高碳粉煤灰制备粉煤灰贝利特水泥及其特性研究	杜 超 刘 飞 万媛媛等
35	硫铝酸钙-贝利特水泥熟料的低温制备及其水化性能研究	郭 伟 王 春 孙佳胜等
40	高吸水树脂对混凝土水化及强度的影响	姜玉丹 金祖权 陈永丰等
45	磷酸钾镁水泥水化产物六水磷酸钾镁(K-Struvite)定量分析	刘 娜 姜自超 汪宏涛等
50	纳米SiO ₂ 与粉煤灰协同改性水泥基材料性能研究	张秀芝 刘明乐 杜笑寒等
56	硅质机制砂改性剂的机理研究与应用	张广田 刘娟红 隋宝龙等
63	超疏水沥青混凝土抗凝冰性能及评价	高英力 代凯明 李学坤等
69	矿物外加剂对丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料凝结硬化过程的影响及机制	王 茹 张绍康 王高勇
74	水溶性单体对聚合物乳液在水泥浆体中稳定性的影响	韩冬冬 陈维灯 钟世云
79	老化SBS改性沥青二次改性再生工艺及机理研究	姚晓光 张万磊 张争奇等
86	温度对含模拟 α -高放核废液的磷酸镁水泥固化体性能的影响	傅明娇 杨海林 吴传明等

材料研究

91	基于外加热激励源的中红外激光辐照VO ₂ 薄膜升温研究	侯典心 路 远 刘志伟等
96	双氧水对镁系无机泡沫材料性能和孔结构的影响	肖俊华 詹满军 陈秀兰等
101	仿生超疏水聚丙烯/二氧化钛复合薄膜的构筑及性能研究	吉海燕 范亚敏 吴殿国等
105	铸造镁合金Mg-Zn-Y-Zr-Ca在模拟体液中的腐蚀行为	孙 毅 张文鑫 许春香等
109	温度、浓度对水/乙醇混合溶剂中壳聚糖溶液黏度的影响	杨 帅 张可可 崔 婧等
114	Cu/Zn/Ce/ZSM-5分子筛的碱改性及催化性能研究	涂盛辉 林 立 骆中璨等
120	不同合成过程对溶胶-凝胶法制备的ZnO/Ag纳米复合材料光催化性能的影响	陈 雨 余 飞 刘禹彤等
125	硼砂对自蔓延高温合成ZrB ₂ 粉体的影响	张 薇 肖国庆 丁冬海
129	中间相沥青基石墨纤维表面化学镀铜及性能表征	孙东健 杨建校 马国芝等
133	工艺参数对304不锈钢表面激光熔覆Ni基合金涂层的组织、耐磨性及耐腐蚀性的影响	杨 丹 宁玉恒 赵宇光等
141	动态布流平面凝固铸造AA1070/AA7050合金	邵 博 孔祥忠 韩 星等
145	铝合金厚板搅拌摩擦焊焊缝局部金属的塑性流动特征	毛育青 柯黎明 陈玉华等
150	原位观察不同冷却速率下GH3625合金的凝固过程	丁雨田 豆正义 高钰璧等
156	Stellite12钴基合金热循环冲击前后拉伸断裂机理研究	张海燕 曹 睿 车洪艳等
161	高韧性纤维混凝土单轴受压性能及尺寸效应	江世永 陶 帅 姚未来等
169	反蛋白石结构光子晶体材料中光传输的仿真研究	徐 健 赵文娟 方 刚等
174	聚晶金刚石复合片表面裂纹视觉检测技术研究	李慧慧 郭 桦 陈 琛等
179	不锈钢车顶弯梁拉弯成形研究	朱丽娟 王 敏 谷净巍等
182	热金属气压成型电磁感应加热有限元模拟	苏 岚 张楚博 汪 振等
187	基于磁记忆方法的抽油杆裂纹扩展监测	冷建成 田洪旭 周国强等
191	电化学射流加工的电场仿真及实验研究	张成光 张 勇 张飞虎

MATERIALS REVIEW (B) Vol.31 No.12

CONTENTS

1ST CONFERENCE ON RESEARCH AND APPLICATION OF ADVANCED CEMENTITIOUS MATERIALS

- 1 Utilizing decomposed phosphogypsum for the preparation of belite-calcium sulphoaluminate cement *Liang Jiao et al*
- 6 The enhancement and mechanism of glass fiber on mechanical properties of magnesium phosphate cement mortar *Fang Yuan et al*
- 10 Graphene oxide controlled cement materials formation of large-scale ordered structure and its properties characterization *Lu Shenghua et al*
- 15 Optimization of alkali activated slag-limestone powder mortar by response surface methodology *Zhang Lanfang et al*
- 20 Influence of dry/wet state variation on piezoresistivity of multi-walled carbon nanotube reinforced cement mortar *Wang Yanfeng et al*
- 26 Sulfate attack product of composite silicate cementing system with silica fume in weak alkaline *Li Yan et al*
- 30 Preparation of fly ash belite cement from high-carbon low-quality fly ash and its properties *Du Chao et al*
- 35 Study on low-temperature preparation and hydration properties of calcium sulphoaluminate-belite cement clinker *Guo Wei et al*
- 40 Effect of super-absorbent polymer on hydration and compressive strength of concrete *Jiang Yudan et al*
- 45 Quantitative analysis of hydration products K-struvite in magnesium potassium phosphate cement *Liu Na et al*
- 50 Synergistic effect of nano silica and fly ash on the cement-based materials *Zhang Xiuzhi et al*
- 56 Mechanism study and application of the modifier for siliceous machine-made sand *Zhang Guangtian et al*
- 63 Performance and evaluation of anti-icing super-hydrophobic asphalt concrete *Gao Yingli et al*
- 69 Influence and mechanism of mineral admixtures on setting and hardening of styrene-butadiene copolymer/cement composite cementitious material *Wang Ru et al*
- 74 Making latex suitable for the modification of cement paste by selecting water-soluble monomer *Han Dongdong et al*
- 79 Re-modification recycling process and mechanism of aged SBS modified asphalt *Yao Xiaoguang et al*
- 86 Effects of temperature on the properties of α -high-level radioactive waste immobilized, hardened magnesium phosphate cement *Fu Mingjiao et al*

RESEARCH PAPER

- 91 Temperature rising in VO₂ thin films under irradiation of mid-infrared laser based on external heat source *Hou Dianxin et al*
- 96 Effect of hydrogen peroxide on properties and pore structure of magnesium inorganic foam materials *Xiao Junhua et al*
- 101 Preparation and properties of biomimetic superhydrophobic polypropylene/titanium dioxide films *Ji Haiyan et al*
- 105 Corrosion behavior of as-cast Mg-Zn-Y-Zr-Ca alloy in simulated body fluid *Sun Yi et al*
- 109 Effect of temperature and concentration on the viscosity of chitosan solution in water/ethanol mixed solvent *Yang Shuai et al*
- 114 Study on alkali modification of Cu/Zn/Ce/ZSM-5 and its catalytic performance *Tu Shenghui et al*
- 120 Effects of different synthesis process on photocatalytic properties of ZnO/Ag nanocomposites prepared by sol-gel method *Chen Yu et al*
- 125 Effect of Na₂B₄O₇ on ZrB₂ powder prepared by self-propagating high-temperature synthesis *Zhang Wei et al*
- 129 Fabrication and characterization of copper-coated mesophase pitch-based graphite fibers by electroless copper plating *Sun Dongjian et al*
- 133 Influence of processing parameter on microstructure, wear-resistance and corrosion-resistance of laser cladding Ni-based alloy on the surface of 304 stainless steel *Yang Dan et al*
- 141 Fabrication of AA1070/AA7050 multi-alloy ingots by movable sprue planar solidification casting process *Shao Bo et al*
- 145 Plastic flow characteristic of local material in the friction stir weld seam of aluminum alloy thick plates *Mao Yuqing et al*
- 150 In-situ observation of solidification process of GH3625 superalloy at different cooling rates *Ding Yutian et al*
- 156 Investigation of fracture mechanism before and after thermal cycling Stellite12 cobalt-based alloy with tensile tests *Zhang Haiyan et al*
- 161 Mechanical performance and size effect of engineered cementitious composite (ECC) subjected to uniaxial compression *Jiang Shiyong et al*
- 169 Simulation study of light propagation in inversed-opal structured photonic crystal *Xu Jian et al*
- 174 Vision detection technology research for surface crack of polycrystalline diamond compact *Li Huihui et al*
- 179 Research on stretch bending forming of stainless steel curved beam *Zhu Lijuan et al*
- 182 Finite element simulation of electromagnetic induction heating in hot metal gas forming *Su Lan et al*
- 187 Crack propagation monitoring of sucker rod based on magnetic memory method *Leng Jiancheng et al*
- 191 Electric field simulation and experiment of electrochemical jet machining *Zhang Chengguang et al*

预分解磷石膏制备贝利特-硫铝酸盐水泥*

梁 娇, 楚婉怡, 黄永波, 李凤玲, 刘 娜, 钱觉时

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘要 研究磷石膏在低温还原-高温氧化气氛下的分解特性, 并将分解后的磷石膏作为钙源代替石灰石制备贝利特-硫铝酸盐水泥。结果表明: 在碳硫比(C/S)为 2, CO_2 -950 $^{\circ}\text{C}$ -1 h/空气-1 200 $^{\circ}\text{C}$ -1 h 的分段煅烧条件下, 磷石膏分解率可达 87.69%, 且 SO_2 在 900~1 200 $^{\circ}\text{C}$ 内集中释放。将分解率为 87.69% 的磷石膏代替部分石灰石烧制贝利特-硫铝酸盐水泥熟料, 其主要矿相有 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 、 C_2S 和 C_4AF , 及少量 C_2AS , 水泥净浆 3 d 抗压强度为 41.4 MPa。每生产 1 t 贝利特-硫铝酸盐水泥熟料可消纳约 0.98 t 磷石膏, 减少石灰石用量近 50%。

关键词 预分解磷石膏 分解特性 分段煅烧 贝利特-硫铝酸盐水泥

中图分类号: TU52 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.001

Utilizing Decomposed Phosphogypsum for the Preparation of Belite-Calcium Sulphoaluminate Cement

LIANG Jiao, CHU Wanyi, HUANG Yongbo, LI Fengling, LIU Na, QIAN Jueshi

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045)

Abstract The decomposition characteristics of phosphogypsum (PG) in reductive atmosphere at low temperature and oxidizing atmosphere at high temperature were investigated. The decomposed phosphogypsum as a calcium source in place of limestone was used to prepare belite-calcium sulphoaluminate cement. The results showed that the decomposition rate of PG with the ratio of C/S=2 could reach 87.69% with the calcining process of CO_2 -950 $^{\circ}\text{C}$ -1 h/air-1 200 $^{\circ}\text{C}$ -1 h. SO_2 could be controlled to concentratedly release in the temperature range of 900—1 200 $^{\circ}\text{C}$. The decomposed PG with the decomposition rate of 87.69% was used to prepare BCSA cement. C_2AS was detected in the cement clinker except for $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, C_2S and C_4AF . The compressive strength of cement paste at 3 d could reach 41.4 MPa. About 0.98 t phosphogypsum is consumed for 1 t BCSA cement clinker, reducing the amount of limestone nearly 50%.

Key words decomposed phosphogypsum, decomposition characteristics, piecewise calcination, belite-calcium sulphoaluminate cement

0 引言

磷石膏是湿法生产磷酸的工业副产物, 其 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量常在 90% 以上^[1]。随着我国高纯度磷肥和磷酸工业的快速发展, 磷石膏排放量急剧增加, 截止 2013 年, 我国磷石膏堆存量接近 3×10^4 万 t, 年排放量达 7×10^3 万 t, 且每年仍以 10% 的速度增长^[2]。由于磷石膏含一些可溶性磷、氟等有害杂质, 限制了其资源化利用。据统计, 2013 年我国磷石膏利用率仅 27%^[3]。大量磷石膏堆放处理, 不仅占用耕地, 而且所含杂质会随雨水渗入土壤中, 污染水源, 对人类健康和生态环境造成很大的威胁^[4]。因此, 寻找大量消纳磷石膏的利用途径已迫在眉睫。

磷石膏分解制硫酸并联产硫铝酸盐水泥是一种有效的资源化利用手段, 不仅可以解决磷石膏堆积问题, 又能避开对磷石膏完全分解的要求, 同时磷石膏分解产生的 CaO 可作为钙资源代替石灰石^[5-6]。但是磷石膏分解反应复杂, CaS 等

中间产物对 SO_2 收集 and 水泥品质有很大影响^[7-8]; 且在磷石膏分解生产水泥过程中, 分解所需的还原气氛与水泥熟料形成需要的氧化气氛相矛盾, 导致磷石膏分解率和 SO_2 产率低, 从而大大限制了其推广和应用^[9]。柴俊青等^[10]研究了磷石膏高温分解对硫铝酸盐水泥性能的影响, 发现煅烧温度为 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 时, 磷石膏分解率仅为 36.2%。因此为了提高磷石膏分解率和促进熟料矿物充分形成, 将磷石膏分解和熟料烧成分开是一种有效的解决手段。

磷石膏完全分解温度在 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 即使还原气氛条件下也在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 以上^[11]。郑绍聪等^[12]研究了不同气氛下磷石膏的热分解特性, 结果表明: 氧气的存在会抑制磷石膏的分解, 在 10% CO 气氛下, 低温阶段以生成 CaS 为主, 高温阶段以生成 CaO 为主。文献^[13-14]表明磷石膏在 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 使用还原/氧化循环气氛能纯化分解产物, 分解产物几乎为 CaO, 但至少循环三次且 SO_2 收集效率低。此外, 磷石膏分解产物中除 CaO 含量增加外, 也会引起其他成分变化如磷杂

* 国家自然科学基金(U1202275); 重庆大学研究生科技创新项目(CYB15013)

梁娇: 女, 1994 年生, 硕士研究生, 主要从事固体废弃物资源化利用、新型建筑材料研究 E-mail: 44738191@qq.com 钱觉时: 通讯作者, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 主要从事胶凝材料、混凝土和固体废弃物资源化研究 E-mail: qianjueshi@163.com

质富集。若用预分解的磷石膏代替石灰石,其所生产水泥性能的影响尚不清楚,需要进一步深入研究。

本实验采用低温还原-高温氧化气氛进行分段预分解磷石膏,控制低温还原气氛下主要生成 CaS,高温氧化阶段转化为 CaO,保证磷石膏在某一温度段集中释放 SO₂,提高收集效率。同时用预分解的磷石膏代替石灰石烧制贝利特-硫铝酸盐水泥熟料,并与天然石膏和原状磷石膏作为原材料制备的贝利特-硫铝酸盐水泥熟料的矿物组成及水化性能进行对比研究。

1 实验

1.1 原料

采用的原材料包括磷石膏、天然石膏、石灰石、矾土及粉煤灰,其中磷石膏来自云南云天化三环化工有限公司,其余均取自重庆。经烘干、粉磨后过 80 μm 方孔筛,筛余低于 5%。原材料主要化学组成见表 1。

表 1 原材料化学组成(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions (wt%) of raw materials

原材料	SO ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	LOI
磷石膏	39.43	28.98	10.43	0.64	0.11	0.17	0.71	18.93
天然石膏	40.97	33.33	6.06	1.50	3.47	0.67	—	12.73
石灰石	0.23	53.68	1.79	0.54	0.59	0.43	—	42.09
矾土	0.33	0.90	16.97	48.59	—	12.68	—	14.27
粉煤灰	6.31	12.06	35.02	32.26	1.80	3.47	—	6.44

1.2 生料配制

设计水泥熟料目标矿物组成为 40% C₄A₃S̄、50% C₂S、10% C₄AF。分别利用天然石膏、磷石膏和预分解磷石膏制备贝利特-硫铝酸盐水泥,对比三组水泥熟料矿相组成及其水化性能的差别。生料配比(按 100 g 熟料矿物计)见表 2,其中预分解磷石膏代替部分石灰石,可减少其用量近 50%。

表 2 水泥生料组成(g)

Table 2 The proportions (g) of the cement raw meal

编号	石灰石	矾土	粉煤灰	天然石膏	磷石膏	预分解磷石膏
A	84.38	22.19	33.53	6.97	—	—
B	85.01	23.39	31.89	—	7.49	—
C	43.25	43.84	—	—	—	45.58

1.3 水泥制备

根据表 2 进行配料,加入 10% 的无水乙醇混匀后压制成 Φ50 mm×8 mm 试饼。烘干后的试饼放入高温炉中,按 10 °C/min 的升温速率从室温升至 1 270 °C 保温 1 h。待程序结束后,将水泥熟料从高温炉取出,用风扇风吹急冷。煅烧所得水泥熟料与天然石膏按 85:15 的比例混合磨细至比表面积为 (350±20) m²/kg,即得贝利特-硫铝酸盐水泥。

1.4 实验方法

(1)磷石膏分解率:将磷石膏(质量为 m_1)置于高温电炉内,经煅烧后冷却至室温,称得煅烧后的质量为 m_2 。参照 GB/T 5484-2012《石膏化学分析方法》中的硫酸钡重量法,测得煅烧前后磷石膏试样中 SO₃ 质量分数分别为 w_1 和 w_2 ,磷石膏的分解率按下式计算:

$$\text{分解率} = \frac{m_1 \times w_1 - m_2 \times w_2}{m_1 \times w_1} \times 100\%$$

(2)X 射线衍射分析:采用 D/MAX-ⅢC 型 X 射线衍射仪分析磷石膏分解产物、水泥熟料和水泥水化产物的矿物组成。扫描步长 0.02°,扫描速度 2(°)/min,扫描范围 5~65°。

(3)水泥净浆抗压强度:采用 0.3 的水灰比成型 20 mm×20 mm×20 mm 的水泥净浆试件。6 h 脱模后置于 (20±1) °C 的水箱中养护至相应龄期,测定其抗压强度。

2 结果与讨论

2.1 磷石膏的预分解

本实验中还原气氛是 CO₂ 与外加活性炭反应生成的 CO 气体,因此需先确定适宜的活性炭掺量。图 1 为磷石膏在 CO₂ 气氛中,不同温度下 C/S(磷石膏-活性炭体系中碳与硫的物质的量比)对其分解率的影响。由图 1 可知,磷石膏的分解率随 C/S 的增大而增大,说明活性炭可促进磷石膏分解,C/S 为 2 时磷石膏分解效果最好,后续实验均采用 C/S 为 2。

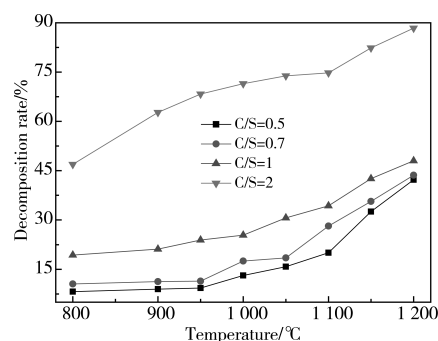
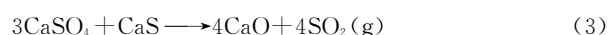
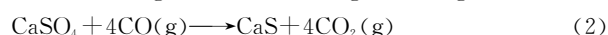
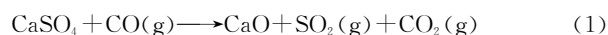


图 1 C/S 和温度对磷石膏在 CO₂ 气氛中分解率的影响

Fig. 1 Influence of C/S and temperature on decomposition rate of PG in CO₂ atmosphere

为了确定磷石膏分段分解的制度,根据磷石膏的化学热力学计算分析^[15],在 CO₂ 气氛中选择煅烧温度分别为 800 °C、900 °C 和 950 °C,在空气气氛中考虑磷石膏的高温熔融,煅烧温度定为 1 200 °C,2 个阶段均保温 1 h。图 2 为 C/S 为 2 下,磷石膏在 CO₂ 气氛和 CO₂-空气气氛下的分解率。由图 1 可知,与 CO₂ 气氛相比,在 800 °C 和 900 °C 下换为空气气氛后,磷石膏的分解率提高不明显甚至有所降低。当温度升至 950 °C 时,单 CO₂ 气氛下磷石膏分解率为 68%,而保温 1 h 后换空气气氛在 1 200 °C 保温 1 h(CO₂-950 °C-1 h/空气-1 200 °C-1 h)时,其分解率为 87.69%,相比 CO₂-900 °C-1 h/空气-1 200 °C-1 h 时对应的分解率提高近 30%。磷石膏在还原气氛中主要发生反应(1)~(3),其中反应(1)为吸热反应,升高温度可促进反应的发生,反应(2)为放热反应,升高温度会抑制反应的发生。在还原气氛中,磷石膏在 900 °C 以下分解缓慢,主要产物为 CaS,当温度升至 950 °C 时,促进反应(1)的进行,体系中出现 CaO(由图 3 可知),同时 CaSO₄ 与 CaS 在 890 °C 以上会发生固固反应(式(3)),生成 CaO 和 SO₂,所以分解率提高较为明显。



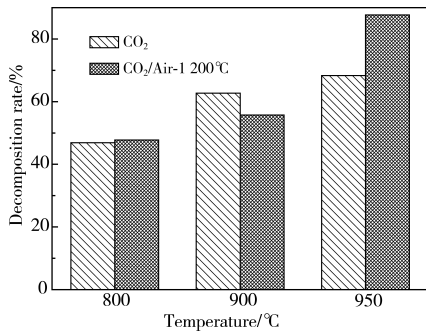


图2 磷石膏(C/S=2)煅烧过程的分解率
Fig. 2 Decomposition rate of PG(C/S=2)

图3为磷石膏在CO₂气氛下与分段煅烧分解产物的XRD谱。由图3可知,CO₂气氛下900 °C时磷石膏的分解产物主要有CaSO₄和CaS,950 °C时还发现硫硅酸钙(C₅S₂S̄)和硅酸二钙(C₂S),1 200 °C时CaSO₄消失,但未检测到CaO。这说明CO₂气氛中磷石膏在950 °C和1 200 °C除了发生CaSO₄转化为CaS的反应,也有部分CaSO₄分解为CaO,但CaO会与磷石膏中的SiO₂结合生成C₂S,部分C₂S又与未分解的CaSO₄结合成C₅S₂S̄。此外,由分解产物可推测在900 °C之前煅烧磷石膏时,无CaO生成和SO₂气体释放,而在900 °C之后开始有CaO生成,即开始有SO₂气体释放,但温度升至1 200 °C时,分解产物中仍有少量CaS,会造成SO₂浓度偏低不利于收集,并影响水泥熟料的烧成。

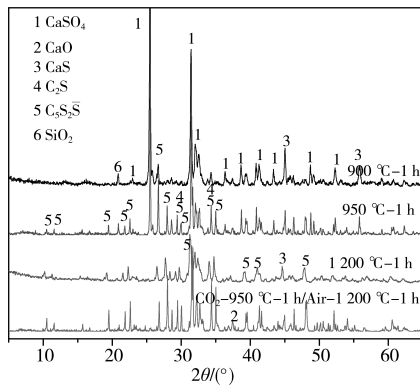


图3 磷石膏分解产物的XRD谱(C/S=2)
Fig. 3 XRD patterns of decomposed PG(C/S=2)

与单CO₂气氛下950 °C保温1 h的磷石膏分解产物相比,CO₂-950 °C-1 h/空气-1 200 °C-1 h下的分解产物中只有C₅S₂S̄、C₂S和CaO,无CaSO₄与CaS,说明还原气氛阶段生成的CaS在空气气氛阶段中已全部转化为CaO,只是CaO会与磷石膏中SiO₂和未分解的CaSO₄发生结合反应。

CO₂-950 °C-1 h/空气-1 200 °C-1 h分段煅烧预分解的磷石膏化学成分结果见表3。与表1对比可知,预分解磷石膏中CaO含量增至61.97%(石灰石中CaO含量为53.68%),理论上可以完全替代石灰石,但由于本实验所用磷石膏的SiO₂含量为10.43%,属于高硅磷石膏,预分解后SiO₂含量为22.30%,P₂O₅杂质含量也增至1.52%,若将预分解磷石膏完全取代石灰石,则生料中的SiO₂含量必将超出熟料需求量,进而影响水泥质量。因此本实验中预分解磷石膏只取代近50%的石灰石(见表2)。后期可考虑使用低硅磷石膏,进一步提高磷石膏的用量。

表3 预分解磷石膏的化学成分(质量分数,%)
Table 3 Chemical composition (wt%) of the decomposed PG

SO ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
10.96	61.97	22.30	1.37	0.36	1.52

2.2 贝利特-硫铝酸盐水泥熟料矿物组成

图4为1 270 °C保温1 h的熟料XRD谱。从图4中可以看出,三组熟料的主要矿物组成为C₄A₃S̄、C₂S和C₄AF,其中C组熟料中有少量钙铝黄长石(C₂AS),且C₄A₃S̄和C₂S的衍射峰强度低于A、B组。文献[16]指出1 100 °C时C₂S会与Al₂O₃反应生成C₂AS,在石膏含量不足或反应不充分的条件下,C₂AS不能向C₄A₃S̄和C₂S转化,将存在于最终的熟料矿物中。磷杂质会降低石膏的分解温度,在高温下促进石膏分解^[5],根据表2、表3可知,C组配料共引入0.7%的P₂O₅,远高于B组的0.05%。因此,在高温煅烧过程中,C组中过量的P₂O₅会促进部分未分解的磷石膏继续分解,造成石膏量不足,导致C组中含有少量C₂AS。此外,一般认为适量的P₂O₅会降低熟料烧成温度,促进熟料矿物的形成。Benarchid^[17]发现当P₂O₅掺量超过1.17%时会阻碍C₄A₃S̄的形成,过量P₂O₅可稳定过渡产物CA,抑制其与CaSO₄结合形成C₄A₃S̄。但C₂AS会消耗参与形成C₄A₃S̄和C₂S的部分Ca和Al,导致C组中C₄A₃S̄和C₂S含量低于A、B组。

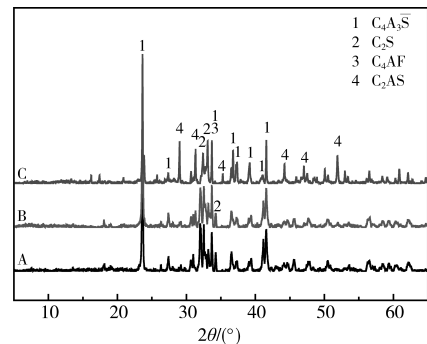


图4 1 270 °C保温1 h煅烧所得熟料的XRD谱
Fig. 4 XRD patterns of clinkers calcined at 1 270 °C for 1 h

2.3 贝利特-硫铝酸盐水泥的力学性能及水化性能

图5为3组水泥净浆抗压强度。由图5可知,与A组相比,B、C组水泥净浆抗压强度较低,说明磷石膏中的磷杂质会影响C₄A₃S̄的水化,但B中杂质含量较少影响不大。C组水泥6 h抗压强度明显高于A、B组水泥,后期均低于A、B组。C组水泥3 d抗压强度为41.4 MPa,后期强度增长缓慢。

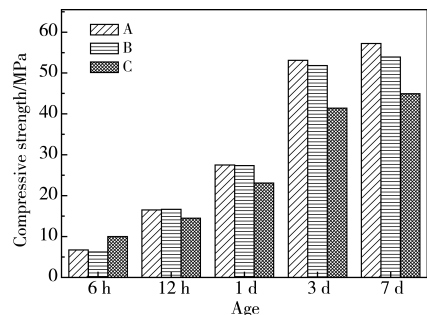


图5 贝利特-硫铝酸盐水泥净浆抗压强度
Fig. 5 Compressive strength development of belite-calcium sulfoaluminate cement paste

图 6 为 A、B、C 三组贝利特-硫铝酸盐水泥 24 h 内的水化放热曲线。由图 6(a)可看出,三组水泥在 10 min 内均出现了一个放热峰,此时硫铝酸钙与水接触,快速反应生成钙矾石,放热速率相差不大(~ 4.5 mW/g)。随后 C 组分别约在 0.7 h 和 6 h 出现第二和第三放热峰,但水化放热速率低于 A、B 组,说明 C 组中 $C_4A_3\bar{S}$ 的水化速率低于 A、B 组。造成以上区别的原因主要与磷杂质有关。Huang 等^[18]研究表明用天然石膏合成的 $C_4A_3\bar{S}$ 活性高于磷石膏合成的,主要是因为高温下部分磷会固溶进 $C_4A_3\bar{S}$ 中形成固溶体,导致水化活性下降。Chae 等^[19]研究发现:当掺入 3% 的 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$,其中 0.20% 的 P_2O_5 会固溶进硫铝酸钙矿物中,部分 P_2O_5 以 $[PO_4]^{3-}$ 原子团取代 $C_4A_3\bar{S}$ 中的 $[SO_4]^{2-}$ 。由图 6(b)可知,C 组水泥在水化 9 h 前的放热总量稍高于 A、B 组,9 h 后,其放热总量低于 A、B 组水泥,这与早期力学性能规律一致。

图 7 为三组水泥不同龄期的水化产物的 XRD 谱。由图 7 可知,三组水泥在不同龄期所对应的矿物组成主要为水化产物 AFt 以及未水化的 $C_4A_3\bar{S}$ 、 C_2S 和石膏,C 组水泥中除了上述矿物外还有未水化的 C_2AS 矿物。随着水化的进行,三组水泥中 AFt 的衍射峰强度逐渐增强,但增长幅度有所不同,其中水化 1 d 时,A 组的 AFt 衍射峰强度最高,B 组次之,C 组最低,这说明磷杂质降低了 $C_4A_3\bar{S}$ 的早期水化活性,且含量越高影响越大。水化 7 d 时,水泥中仍有部分未参与水化反应的石

膏,说明石膏量充足,所以水化产物中不会有 AFm 生成。

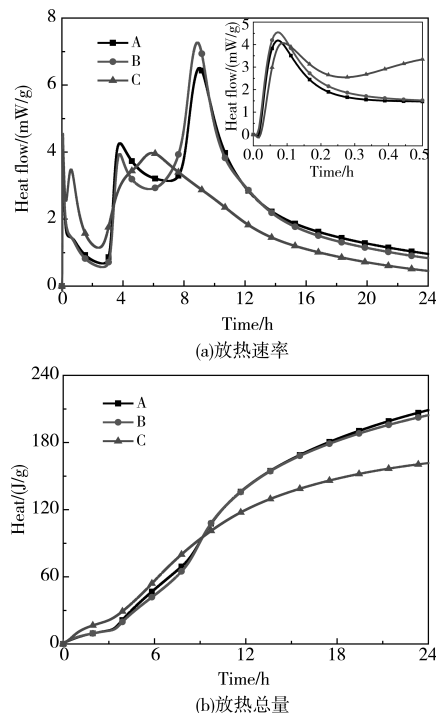


图 6 贝利特-硫铝酸盐水泥的水化放热曲线
Fig. 6 Hydration heat flow curves of belite-calcium sulfoaluminate cements

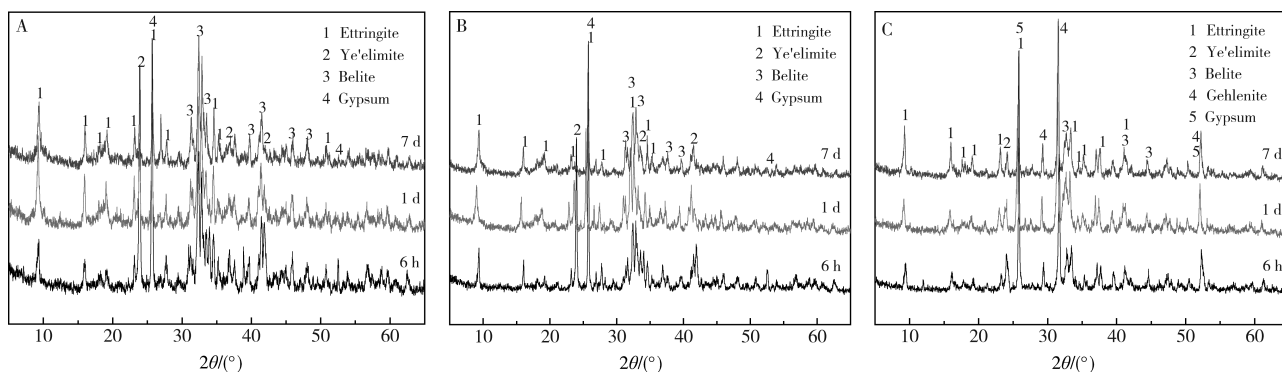


图 7 贝利特-硫铝酸盐水泥水化产物的 XRD 谱
Fig. 7 XRD patterns of the hydration products of belite-calcium sulfoaluminate cement

3 结论

(1)C/S 为 2, CO_2 -950 $^{\circ}C$ -1 h/空气-1200 $^{\circ}C$ -1 h 的分段煅烧条件下,磷石膏分解率达 87.69%,分解产物中有 $C_5S_2\bar{S}$ 、 C_2S 和 CaO , SO_2 在 900~1 200 $^{\circ}C$ 内集中释放。

(2)由于预分解的磷石膏 P_2O_5 含量较高,导致烧成的贝利特-硫铝酸盐水泥熟料矿物中除 $C_4A_3\bar{S}$ 、 C_2S 和 C_4AF 外,还有少量 C_2AS ,水泥净浆 3 d 抗压强度为 41.4 MPa。

(3)分解率为 87.69% 的磷石膏中 CaO 含量为 61.97%, SiO_2 含量为 22.30%,用于配制贝利特-硫铝酸盐水泥生料时替代了 50% 的石灰石,相比传统配料,很大程度上提高了磷石膏的利用率。

参考文献

1 Pérez-López R, Alvarez-Valero A M, Nieto J M. Changes in

mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes[J]. J Hazard Mater, 2007, 148 (3):745.

2 Yang X, Zhang Z, Wang X, et al. Thermodynamic study of phosphogypsum decomposition by sulfur[J]. J Chem Thermodyn, 2013, 57(1):39.

3 State Development, Reform Commission. The national development and reform commission(2014)[J]. Recy Res Cir Eco, 2014, 7(10):2 (in Chinese).

国家发展和改革委员会. 中国资源综合利用年度报告(2014)[J]. 再生资源与循环经济, 2014, 7(10):2.

4 Tayibi H, Choura M, López F A, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum[J]. J Environ Manage, 2009, 90 (8):2377.

5 Shen Y, Qian J, Chai J, et al. Calcium sulfoaluminate cements

- made with phosphogypsum: Production issues and material properties[J]. Cem Concr Compos, 2014,48(4):67.
- 6 Tomaszewska M. Concentration of the extraction fluid from sulfuric acid treatment of phosphogypsum by membrane distillation[J]. J Membr Sci, 1993,78(3):277.
- 7 Ma L, Ning P, Zheng S, et al. Reaction mechanism and kinetic analysis of the decomposition of phosphogypsum via a solid-state reaction[J]. Ind Eng Chem Res, 2010,49(8):3597.
- 8 Xiao H P, Zhou J H, Cao X Y, et al. Experiments and model of the decomposition of CaSO_4 under CO atmosphere[J]. J Fuel Chem Technol, 2005,33:151.
- 9 Li J X, Shu Y Z, Tang S L, et al. Feasibility analysis of cement production technique with the dry method in the new process for acid production from phosphogypsum[J]. Bull Chin Ceram Soc, 2009,28(3):563(in Chinese).
李建锡,舒艺周,唐霜露,等. 新型干法预分解磷石膏制硫酸联产水泥可行性分析[J]. 硅酸盐通报, 2009,28(3):563.
- 10 Chai J Q, Zhang J, Shen Y, et al. Effect of phosphogypsum pyrolysis in sintering clinker on properties of sulphoaluminate cement[J]. Non Met Min, 2013,36(6):1(in Chinese).
柴俊青,张健,沈燕,等. 磷石膏高温分解对烧制硫铝酸盐水泥性能的影响[J]. 非金属矿, 2013,36(6):1.
- 11 Li J X, Yu S, Ma L P, et al. Thermal analysis of phosphogypsum decomposition[J]. J Environ Eng, 2009, 3(10):1861(in Chinese).
李建锡,余苏,马丽萍,等. 磷石膏预分解的热分析研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(10):1861.
- 12 Zheng S C, Ma L P, Ning P, et al. Thermal decomposition kinetics of phosphogypsum reduced with high sulfur coal[J]. J Wuhan Univ Technol, 2010,32(5):109(in Chinese).
郑绍聪,马丽萍,宁平,等. 高硫煤还原磷石膏的热分解动力学[J]. 武汉理工大学学报, 2010,32(5):109.
- 13 Jagtap S B, Wheelock T D. Regeneration of sulfided calcium-based sorbents by a cyclic process[J]. Energy Fuels, 1996,10(3):821.
- 14 Yan X, Ma L, Zhu B, et al. Reaction mechanism process analysis with phosphogypsum decomposition in multiatmosphere control[J]. Ind Eng Chem Res, 2014,53(50):19453.
- 15 Zhu K, Xie G L, Chen Z R, et al. Reaction characteristics of phosphogypsum under carbon monoxide atmosphere[J]. J Chin Ceram Soc, 2013,41(11):1540(in Chinese).
朱凯,解桂林,陈昭睿,等. 磷石膏在一氧化碳气氛下的还原反应特性[J]. 硅酸盐学报, 2013,41(11):1540.
- 16 Ezzedine K, Malvy D, Mauger E, et al. Hydration behavior of C_2S and C_2AS nanomaterials, synthesized by sol-gel method [J]. J Therm Anal Calorim, 2006,86(3):595.
- 17 Benarchid M Y, Rogez J. The effect of Cr_2O_3 and P_2O_5 additions on the phase transformations during the formation of calciumsulfoaluminate $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ [J]. Cem Concr Res, 2005,35(11):2074.
- 18 Huang Y, Qian J, Liang J, et al. Characterization and calorimetric study of early-age hydration behaviors of synthetic ye'elimite doped with the impurities in phosphogypsum[J]. J Therm Anal Calorim, 2015,123(2):1.
- 19 Chae W H, Yum G C, Oh H K, et al. The effects of additives on formation of C_2S , $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ and C_4AF [C]//Proceedings of the 10th ICC. Gothenburg, Sweden, 1997.

(责任编辑 谢 欢)

重庆市出版专项资金期刊资助项目

“材料与可持续发展——面向洁净能源的先进材料” 栏目征文

可持续发展不仅是当代世界性课题,更是我国这样的大国面临的特殊现实问题。材料的高性能化、功能化、绿色制备、循环利用等,与可持续发展息息相关,甚至在某种程度上成为推动可持续发展的理论与技术先导。在可持续发展战略中,可再生、储量充足、碳排放低、对环境污染小的洁净能源的开发利用亦是十分重要的一环。

由重庆市出版专项资金资助、《材料导报》期刊社策划的“材料与可持续发展”系列栏目,将在2018—2021年分四个子选题刊登:面向洁净能源的先进材料(2018);材料绿色制造与加工(2019);环境友好材料与环境修复材料(2020);材料再制造和废弃物料的综合利用(2021)。

“材料与可持续发展——面向洁净能源的先进材料”栏目,将由西南大学李长明教授(我刊特邀编委)、北京科技大学周张健教授(我刊编委)、南京工业大学朱纪欣教授(我刊执行编委)、清华大学易陈谊教授担任客座编审。栏目聚焦面向洁净能源的先进材料科研成果,包括太阳能、核能、氢能、风电水电、生物质能源的获取和开发利用,以及燃料电池、储能设备等新能源工程和技术领域应用的高附加值关键材料,将于2018年全年正刊刊登。欢迎广大师生和研究人员踊跃投稿。

投稿方式:在我刊投稿系统中选择“洁净能源材料”栏目,在线投稿。

投稿要求:参见我刊网站(www.mat-rev.com)中的投稿指南。(请以中文撰写,综述或研究文章皆可)

联系人:余波,yubo@mat-rev.com,023-63505701;房威,matrev.fangwei@gmail.com

《材料导报》编辑部

玻璃纤维对磷酸镁水泥砂浆力学性能的增强作用及机理*

方 圆, 陈 兵

(上海交通大学土木系, 上海 200240)

摘要 添加不同体积比的玻璃纤维, 按照一定比例配制玻璃纤维增强磷酸镁水泥。研究了玻璃纤维增强磷酸镁水泥的抗压强度、抗折强度以及耐水性, 并采用电镜扫描的方法对其微观结构进行了观察。研究结果表明, 玻璃纤维对磷酸镁水泥的抗压强度和抗折强度都有一定贡献, 其中纤维的最佳体积掺量约为 2.5%, 但超过最佳掺量后, 抗压和抗折强度都有所降低。另外, 实验结果还表明, 稍过量的玻璃纤维能够暂时“包裹”未反应基材, 可能在浸水环境中发生新一轮反应, 从而抵消因浸水造成的强度损失, 这可能是一种改善磷酸镁水泥耐水性的新方法。此外, 本工作提供了与实验结果一致的纤维增强机理的可能解释。

关键词 玻璃纤维 磷酸镁水泥 抗压强度 抗折强度 耐水性

中图分类号: TU528.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.002

The Enhancement and Mechanism of Glass Fiber on Mechanical Properties of Magnesium Phosphate Cement Mortar

FANG Yuan, CHEN Bing

(College of Civil Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract An experimental investigation into the compressive strength, the flexural strength and the water resistance of magnesium phosphate cement (MPC) mortar reinforced by glass fiber was conducted. Four fiber volume fractions of 1.5%, 2.5%, 3%, 3.5% were designed for the experiments. The microstructure, mechanical and water resistance properties of fiber-reinforced MPCs were evaluated with respect to the variance in the fiber volume fraction. The results showed that the glass fibers had more pronounced effects on the flexural strength compared to compressive strength. The optimum volume fraction of glass fiber was reported at 2.5%. Furthermore, the effect of glass fiber on the water resistance of MPC was discussed, and a “reserving” method to resist the strength loss by water was provided. In addition, a possible explanation of the fiber reinforcement mechanism which is in agreement with the experimental results was proposed.

Key words glass fiber, magnesium phosphate cement, compressive strength, flexural strength, water resistance

0 引言

磷酸镁水泥(MPC)是一种由氧化镁、磷酸盐以及缓凝剂按照一定比例配制而成的新型绿色胶凝材料^[1-2]。与传统的硅酸盐水泥相比,磷酸镁水泥表现出诸多优异的性能,包括凝结时间短、早期强度高、耐高温、体积稳定性和生物相容性好等^[3]。因此,磷酸镁水泥逐步应用于混凝土结构的快速修补、军事工程的抢修抢建、防火材料和生物医药等领域^[4]。但因磷酸镁水泥尚存在脆性大以及耐水性差等问题,其应用仍存在一定的局限性^[5]。

目前国内外关于增强 MPC 力学性能的研究并不鲜见。这些方法主要分为两种:第一,优化混合比设计以增加结晶数量,从而形成更密集的微观结构。根据 Fan 等^[6]报道,控制 Mg/P 比可以调节 MPC 水化反应的反应速率以及水化产物的产生量。此外,水胶比^[7]对强度发展也有一定影响。第二,添加偏高岭土^[8]、飞灰^[9]和矿渣^[10]等物质,提高 MPC 的强度。

目前关于 MPC 的耐水性尚未有完整有效的改善方法。

20 世纪 90 年代 Sarkar 等^[11]发现,当 MPC 浸入水中时,其强度下降了近 20%。据研究,一般通过两种方法改善 MPC 的耐水性^[12-13]:增加水化产物和降低孔隙度。然而,改善后 MPC 的耐水性依旧无法达到工程的使用要求,因此迫切需要合适经济的优化方法。此外,关于纤维对 MPC 耐水性的影响罕见报道。

玻璃纤维增强水泥(GRC)是一种玻璃纤维与水泥的复合材料。因其具有易于成型、良好的力学性能和防火性能的优点,主要应用于外挂板。然而,玻璃纤维在碱性环境的耐久性一直是其主要局限。虽然耐碱性纤维已被广泛应用,但其耐久性问题依然没有被完全解决^[14]。因此,磷酸镁水泥的中性环境为玻璃纤维与水泥复合提供了可能性。

本工作将通过添加不同体积比的玻璃纤维,研究玻璃纤维对 MPC 力学性能的影响及其机理,并着重介绍提高 MPC 耐水性的新方法。

1 实验

1.1 原料

制备玻璃纤维增强水泥的基本材料主要为磷酸镁水泥

* 国家自然科学基金(51778363)

方圆:女,1993年生,硕士研究生,研究方向为新型建筑材料 陈兵:男,1973年生,博士,研究员,博士研究生导师,主要从事新型建筑材料的研发与性能表征 E-mail:hntchen@sjtu.edu.cn

和玻璃纤维。本研究中,MPC 的主要成分是一定比例的死烧氧化镁(MgO)、磷酸二氢铵(NH₄H₂PO₄)、粉煤灰(FA)、

硼砂和砂子,其中死烧氧化镁和粉煤灰的主要成分见表 1,玻璃纤维的物理性能见表 2。

表 1 死烧氧化镁和粉煤灰的化学组成(质量分数/%)
Table 1 The chemical composition of dead burned magnesium oxide and fly ash(mass fraction/%)

Material	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
MgO	89.51	2.35	1.16	1.44	4.91	0.11	—	—	—
FA	1.80	25.80	6.90	8.79	54.90	—	0.6	0.3	0.3

表 2 玻璃纤维的物理性能
Table 2 The physical properties of glass fiber

Property	Glass fiber
Dry density/(g/cm ³)	2.5
Linear density/dtex	1.53
Modulus of elasticity/GPa	29.5
Breaking strength/MPa	1 510
Elongation at break/%	5.4

1.2 试样制备

制备 GRC 有三个步骤:(1)将胶凝材料与砂子按一定配合比充分混合干拌均匀,加水搅拌 1.5 min,获得流动度较好的砂浆;(2)将玻璃纤维加入到砂浆中,中速搅拌 1 min,直至纤维不可见;(3)将砂浆倒入 40 mm × 40 mm × 160 mm 的模具中成型,充分振捣,15 min 后脱模获得 GRC 标准试件。

1.3 测试方法

玻璃纤维的体积掺量设置为 0%、1.5%、2.5%、3.0%和 3.5%,分别标号为 G1 到 G5。GRC 混合比例的细节如表 3 所示,其中 $m(\text{Mg})/m(\text{P})$ 固定为 2:1,W/C 固定为 7%。

表 3 GRC 各组分比例
Table 3 Proportion of each component of GRC

Name	G1	G2	G3	G4	G5
Cement/sand (mass ratio)	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Glass fiber/solid (% , by volume)	0	1.5	2.5	3.0	3.5

试块养护分为两组:第一组,将样品置于空气中养护(温度(10±2)℃,湿度(50±5)%);第二组,将样品置于水中养护。两组试样的养护时间分别为 1 h、1 d、3 d、7 d、28 d。采用 DY 系列全自动压力试验机测试所制备的 GRC 试块的抗折强度和抗压强度。采用扫描电子显微镜(SEM)对本标进行观察,分析其微观结构。

2 结果与讨论

2.1 抗压强度

不同养护时间下,不同掺量(体积分数)的玻璃纤维对 MPC 抗压强度的影响如图 1 所示。以养护时间为 28 d 的试块为例,当玻璃纤维掺量为 2.5%时,试块的抗压强度达到最大值,为 96 MPa,当玻璃纤维掺量升至 3.5%时,抗压强度下降到 87 MPa。早期强度与此有相同趋势。这表明一定掺量的玻璃纤维可以提高抗压强度。Kizilkanat 等^[15]的研究表明,当玻璃纤维的掺量在 0.25%~0.5%之间时,纤维增强混凝土试块的抗压强度略有增加。玻璃纤维常用于增强复合

材料的强度,具有很高的弹性模量,可以推测这是纤维增强复合材料的主要原因。但从图 1 中可以明显观察到,试块强度并没有随着纤维用量的增加而一直上升,过量的纤维将降低试块的抗压强度。可以推测,这种发展规律是因为过量的玻璃纤维难以在 MPC 砂浆中均匀分布,一旦分布不均将会引起局部的应力集中,反而使得水泥试块过早失效,在一定程度上降低抗压强度。

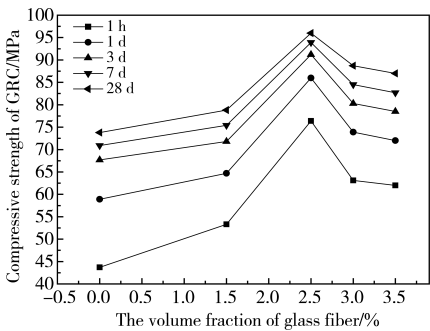


图 1 玻璃纤维对磷酸镁水泥抗压强度的影响
Fig. 1 The effect of glass fiber on compressive strength of MPC

由图 2 可见,GRC 试块 1 h—1 d 抗压强度增长率(从 1 h 到 1 d 的抗压强度增加率)明显低于 MPC 试块。随着玻璃纤维掺量的增加,1 h—1 d 抗压强度增长率从 34.78%降至 12.57%,当玻璃纤维掺量超过 2.5%时,抗压强度增长率略有回升。1 d—3 d 抗压强度增长率也呈现类似趋势。结果表明,玻璃纤维在一定程度上可以降低抗压强度的早期发展速度。根据一般的看法,纤维不具有吸水性,但这不代表纤维不具有持水性。Bai^[16]曾提出,浸水后的纤维经挤压至无流动水,其表面持水量仍可达到纤维本身质量的 1.6 倍。因此可以推断,由于玻璃纤维有一定持水能力,其表面吸附周围的水使得水灰比相对减小,加快了周围基材的反应速度,同

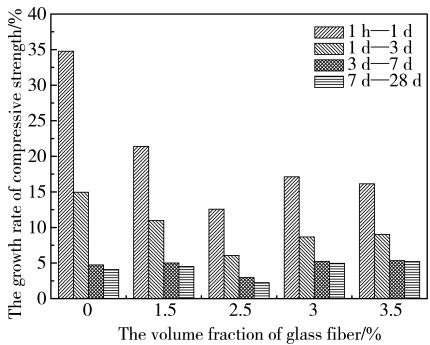


图 2 玻璃纤维对磷酸镁水泥抗压强度发展速率的影响
Fig. 2 The effect of glass fiber on development rate of compressive strength of MPC

时因玻璃纤维对抗压强度的贡献,从整体上提高了强度。另外,水分通过微裂纹或毛细作用向外扩散,引发新一轮水合反应,阻碍了试块内部水合反应的进行,减缓了早期强度增长速率。Mestres 等^[17]也曾报道类似的结果。

2.2 抗弯强度

玻璃纤维对 MPC 抗弯强度的影响如图 3 所示。以养护时间为 28 d 的试块为例,当玻璃纤维掺量增加时,抗弯强度先呈现上升趋势,当纤维掺量超过 2.5% 时,抗弯强度开始下降。此时,抗弯强度最大达到 17.2 MPa,比不掺玻璃纤维的试块高 6.9 MPa。养护时间为 1 h 的早期强度与后期强度的变化规律相似。值得注意的是,早期抗弯强度的波动与后期相比明显平缓。这表明玻璃纤维的添加对抗弯强度具有积极的影响,特别是后期强度。Yoo 等^[18]也发现了类似的趋势。

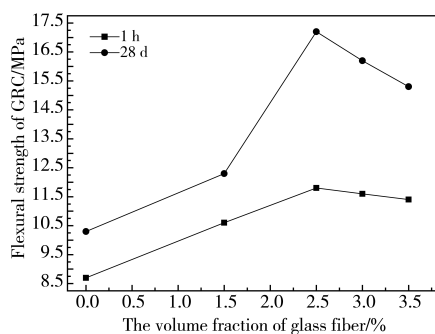


图 3 玻璃纤维对磷酸镁水泥抗弯强度的影响

Fig. 3 The effect of glass fiber on flexural strength of MPC

纤维和基材之间的界面结合力取决于所使用的原料和各成分的比例。水泥材料粘连玻璃纤维和骨料,通过骨料与玻璃纤维因挤压产生的摩擦应力来抵抗外部载荷。在早期,纤维和骨料之间的粘合力不足以承受增加的张力。一旦产生裂缝,这一区域的水泥将退出工作,玻璃纤维通过承受拉伸应力来控制裂纹的膨胀,确保材料的性能。然而,随着玻璃纤维掺量的增加,包裹纤维的水泥相对减少,使得玻璃纤维与骨料之间的粘合力降低。也就是说,玻璃纤维确实存在增强 MPC 抗弯强度的可能,且适当比例的玻璃纤维能在最大限度内利用水泥的粘合力,使得抗弯强度达到最大值。实验结果表明,纤维掺量为 2.5% 时 MPC 的抗弯强度达到最大值。

2.3 荷载挠度曲线

荷载挠度曲线是描述变形和强度特性的重要方式。图 4 是掺不同含量玻璃纤维的 MPC 试块的荷载和中跨挠度曲线,峰值荷载下的荷载和挠度见表 4。可以观察到,峰值荷载下的挠度首先随着玻璃纤维掺量的增加而增加,从 0.059 mm 增加到 0.274 mm,但当玻璃纤维掺量达到 3% 以后,存在明显下降趋势。这说明一定掺量的玻璃纤维能够改善 MPC 的柔韧性和变形行为。根据 Ren 等^[19]的研究分析,裂缝产生初期,纤维的断裂韧性大于复合水泥基体,界面的裂纹扩展至纤维,纤维可以阻止裂纹发展甚至使其闭合。裂缝产生后期,纤维经受外加荷载,并在基体的断裂面间形成桥接,桥接的纤维对裂缝产生闭合力,消耗外荷载做功,从而增大基体韧性。Yu 等^[20]也有类似的研究结果,玻璃纤维的

外在增韧效应是由发达的晶体网络引起,晶体网络受力变形,耗散能量,从而增强韧性。

表 4 峰值荷载以及峰值荷载对应的中跨挠度

Table 4 The peak load and mid-span deflection corresponding to peak load

Specimens	Distinct fiber volume fractions				
	0%	1.5%	2.5%	3%	3.5%
Load/kN	4 715.4	5 269.1	7 463.33	6 800.32	6 624.52
Deflection/mm	0.059	0.105	0.274	0.16	0.189

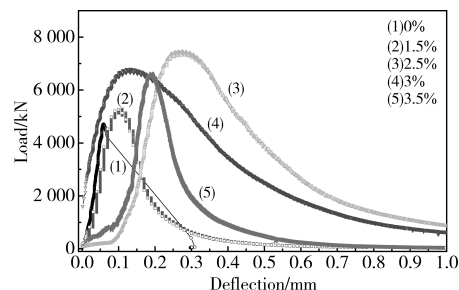


图 4 玻璃纤维对磷酸镁水泥荷载-挠度曲线的影响: 玻璃纤维效应

Fig. 4 Effect of glass fiber on load-deflection curves of MPC: glass fiber effect

2.4 耐水性

浸水养护后 GRC 试块的抗压强度和抗弯强度变化反映了 GRC 试块的耐水性。不同养护条件下玻璃纤维含量不同的 GRC 试块强度如图 5 和图 6 所示。抗压强度的每个值为四个试块抗压强度的平均值,抗弯强度的每个值为四个试块抗弯强度的平均值。

由图 5 可知,在空气中养护 28 d 的试块的抗压强度比在水中养护的试块略高,抗压强度的损失率(损失率(%)) = $(\sigma(\text{空气}) - \sigma(\text{水})) / \sigma(\text{空气})$ 大多在 4%~7% 之间。这说明,从抗压强度上看,玻璃纤维对试块耐水性的改善并不明显。有趣的是,当玻璃纤维的体积分数为 3% 时,在水中养护的试块的抗压强度比空气中养护的高 4.8 MPa,此时的损失率为 -5.4%,即浸水后的 GRC 试块表现出更好的抗压性能。Xu 等^[13]发现, MPC 耐水性差的主要原因在于 MPC 主要水化物——鸟粪石的溶解。而 Bai 等^[16]的研究结果表明,

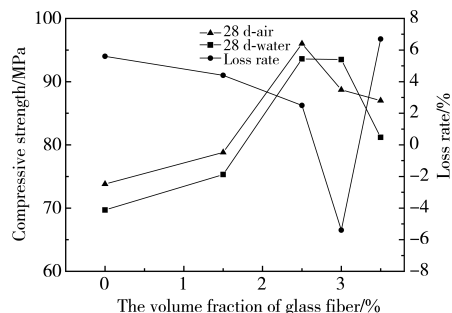


图 5 不同玻璃纤维掺量的 MPC 在不同养护条件下的抗压强度和损失率

Fig. 5 The compressive strength and loss rate of samples with different contents at distinct condition

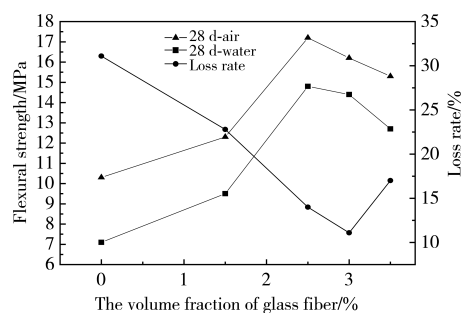


图6 不同玻璃纤维掺量的 MPC 在不同养护条件下的抗弯强度和损失率

Fig. 6 The flexural strength and loss rate of samples with different contents at distinct condition

过量的纤维反而造成复合材料出现缺陷甚至空隙,阻碍了试块内未反应材料的继续反应。因此可以推定,实验中 3% 的纤维属于过量的掺量,在空气中养护时,过量的纤维将阻碍基料的反应。而试样在水中养护 28 d 后,水可以通过试块的微裂纹渗入内部,进行又一轮的反应,从而使得产生的水化物能够抵消或者减少鸟粪石的溶解。也就是说,稍微过量的玻璃纤维可以暂时“包裹”未反应的基材,使其在湿润或浸水环境下得以继续反应,从而提高 GRC 的耐水性。

由图 6 可知,玻璃纤维掺量从 0% 增加到 3% 的过程中,抗弯强度损失率从 31.07% 降至 11.11%。当玻璃纤维掺量为 3.5% 时,损失率略有回升。在 GRC 研究中,玻璃纤维一直被证明可以提高抗弯强度。实验发现,具有高拉伸强度的玻璃纤维在水泥退出工作后,其张力可以维持外荷载所产生的变形。而前文中已提及,纤维与骨料的粘结主要靠水泥的粘合力,即在水环境中减少鸟粪石的溶解,可以有效缓解抗弯强度的损失。这意味着纤维“包裹”方式也可以降低抗弯强度的损失率。

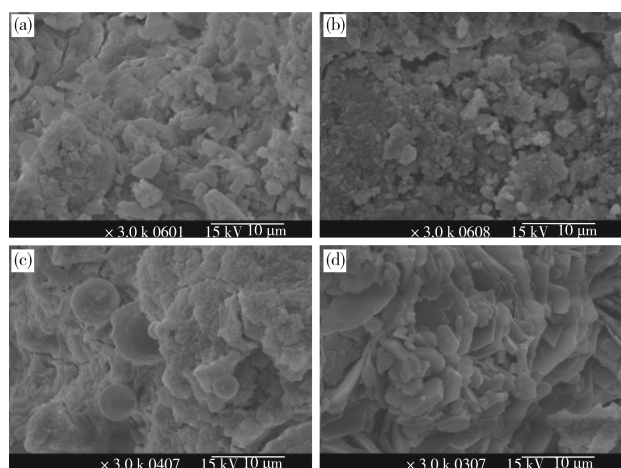


图7 样品的 SEM 照片:(a)MPC 空气养护;(b)MPC 水中养护;(c)GRC 空气养护;(d)GRC 水中养护

Fig. 7 The SEM micrograph of specimens: (a)MPC-air; (b)MPC-water; (c)GRC-air; (d)GRC-water

在不同养护条件下 MPC 和 GRC 试块的 SEM 显微照片如图 7 所示。图 7(a)~(d)分别是 MPC 在空气中养护、MPC 在水中养护、GRC 在空气中养护和 GRC 在水中养护的电镜照片。据大量研究可知,图 7(d)所示的不规则柱状或层状结

构晶体被证明是 MPC 的完全水合产物(鸟粪石)^[6]。从力学性能试验结果可知,不规则晶体结构的生长可能有助于提升试块的抗弯性能,但会使试块抗压强度降低。在图 7(a)和图 7(b)中观察到类似的水化物^[10]。在此之前的研究表明,图 7(c)中观察到的圆形颗粒有可能是未反应的粉煤灰。因此可知,GRC 在空气中养护时,未反应基材较多,可以推断玻璃纤维在一定程度上可能会阻碍水合反应,这与纤维增强机理的分析一致。

3 结论

(1)玻璃纤维可以提高 MPC 的抗压强度,其最佳体积分数约为 2.5%。此外,玻璃纤维在一定程度上可以降低 MPC 抗压强度的早期发展速度。

(2)玻璃纤维可以提高 MPC 的抗弯强度,但过量的纤维会导致抗弯强度下降,其最佳体积分数约为 2.5%。同时,玻璃纤维对 MPC 的韧性也有积极改善作用。

(3)玻璃纤维的掺量为 3% 时,其改善 MPC 耐水性的作用最为明显,即浸水后抗压强度和抗弯强度的损失率达到最小。从 SEM 分析发现,含有玻璃纤维的 MPC 显示较多的未反应基材。这表明稍微过量的玻璃纤维可以暂时“包裹”未反应的基材,使其在湿润或浸水环境下得以继续反应,又一轮水化反应产生的鸟粪石可以抵消或者减少遇水溶解的鸟粪石,从而提高 GRC 的耐水性。即掺加稍微过量的玻璃纤维可能是改善 MPC 耐水性的新方法。

参考文献

- 1 Qiao F, Chau C K, Li Z. Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material[J]. Constr Build Mater, 2010, 24(5):695.
- 2 Li Y, Lin H, Hejazi S M A S, et al. The effect of low temperature phase change material of hydrated salt on the performance of magnesium phosphate cement [J]. Constr Build Mater, 2017, 149:272.
- 3 Li J, Zhang W, Cao Y. Laboratory evaluation of magnesium phosphate cement paste and mortar for rapid repair of cement concrete pavement[J]. Constr Build Mater, 2014, 58(4):122.
- 4 Zhou H, Agarwal A K, Goel V K, et al. Microwave assisted preparation of magnesium phosphate cement (MPC) for orthopedic applications: A novel solution to the exothermicity problem[J]. Mater Sci Eng C, 2013, 33(7):4288.
- 5 Formosa J, Lacasta A M, Navarro A, et al. Magnesium phosphate cements formulated with a low-grade MgO by-product: Physico-mechanical and durability aspects[J]. Constr Build Mater, 2015, 91: 150.
- 6 Fan S, Chen B. Experimental study of phosphate salts influencing properties of magnesium phosphate cement[J]. Constr Build Mater, 2014, 65(9):480.
- 7 Buj I, Torras J, Casellas D, et al. Effect of heavy metals and water content on the strength of magnesium phosphate cements [J]. J Hazard Mater, 2009, 170(1):345.
- 8 Lu X, Chen B. Experimental study of magnesium phosphate cements modified by metakaolin[J]. Constr Build Mater, 2016, 123:719.

(下转第 39 页)

氧化石墨烯调控水泥基材料形成大规模规整结构及其性能表征*

吕生华^{1,2}, 罗潇倩¹, 张佳¹, 高党国³, 孙立¹, 胡浩岩¹

(1 陕西科技大学轻工科学与工程学院, 西安 710021; 2 轻化工程国家级实验教学示范中心(陕西科技大学), 西安 710021;

3 陕西省机械研究院材料研究所, 咸阳 712000)

摘要 将制备的 GO 与减水剂和拌合水超声处理后用于制备水泥基复合材料, 研究结果表明, GO 纳米片层在水泥基体中达到了均匀分散, 水泥水化产物成为了规整形状的多面体状水化晶体, 通过其交织交联形成了大规模规整致密的微观结构。当 GO 掺量为 0.03% 时, 尺寸为 30~190 nm GO 的水泥基复合材料 28 d 时的抗压强度和抗折强度比对照样品分别提高了 78.8% 和 112.7%, 尺寸为 110~410 nm GO 的水泥基复合材料的抗压强度和抗折强度分别提高了 72.3% 和 93.9%, 水泥基复合材料的耐久性显著提高。同时提出了水泥基复合材料微观结构形成机理。

关键词 氧化石墨烯 水泥基复合材料 微观结构 形成机理 性能

中图分类号: TU528.572 **文献标识码**: A **DOI**: 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.003

Graphene Oxide Controlled Cement Materials Formation of Large-scale Ordered Structure and Its Properties Characterization

LU Shenghua^{1,2}, LUO Xiaoqian¹, ZHANG Jia¹, GAO Dangguo³, SUN Li¹, HU Haoyan¹

(1 College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021;

2 National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education (Shaanxi University of Science and Technology), Xi'an 710021; 3 Materials Institute, Shaanxi Machinery Research Institute, Xianyang 712000)

Abstract The cement composites was prepared by ultrasonic processing of prepared graphene oxide (GO) and polycarboxylate superplasticizer (PCs) in mixing water. The research results indicate that GO has been evenly dispersed in cement matrix and the cement hydration products became uniform polyhedron-shaped crystals and formed large-scale ordered and compact microstructure within the bulk cement. A 0.03% GO with size range of 30—190 nm resulted in compressive and flexural strengths increase rate of 78.8% and 112.7%, compared with the control sample. In contrast to GO with size range of 110—410 nm, the corresponding increase rate was 72.3% and 93.9%, respectively. Their durability has significantly improved compared to the control sample. Meanwhile, the forming mechanism of ordered crystals and structure was proposed.

Key words graphene oxide, cement composites, microstructure, forming mechanism, properties

0 引言

水泥基复合材料一般由水泥、砂石及各种增强材料和外加剂等构成, 判断水泥基材料性能的主要指标是强度和耐久性^[1-2]。水泥是水泥基复合材料中最主要的成分, 它对水泥基复合材料的性能具有重要的作用, 在水泥基复合材料形成过程中水泥的结构会发生很大变化, 在制备的初期水泥与水形成可流动的浆状体同时发生化学反应, 然后逐渐变硬, 成为水泥基体或者水泥石, 与其他材料形成了一个整体, 称之为水泥基复合材料。水泥基复合材料的强度和耐久性主要取决于水泥水化产物及其形成的结构^[3-5]。目前, 水泥基复合材料存在的主要问题是其结构中存在着孔洞和裂缝, 影响了水泥基复合材料的强度和耐久性^[6-10], 问题的根源在于水泥水化产物的形态和聚集态结构无法可控制备。前期研究发现, 氧化石墨烯(GO)能够调控水泥水化产物成为规整形

状的晶体并且能够形成密实的微观和宏观结构, 可使水泥基复合材料的力学性能和耐久性能显著提高^[11-14]。存在的问题是 GO 纳米片层容易凝聚导致其分散不均匀, 妨碍了 GO 对水泥水化产物形状及结构的调控效果^[15-21]。在本研究中, 将制备的 GO 纳米片层分散液与减水剂和拌合水混合并超声分散后用于制备水泥基复合材料, 实现了 GO 纳米片层在水泥基体中的均匀分散, 得到了大规模致密规整结构的水泥基复合材料, 显著提高了其力学性能和耐久性能, 为高强度、长寿命水泥基复合材料的制备奠定了基础。

1 实验

1.1 原材料

硅酸盐水泥(声威水泥 P. O. 42.5R), 水泥的主要成分见表 1。聚羧酸系减水剂(PCs, 20%), 减水率为 32%。通过 Hummers 法及超声分散制备了两个尺寸范围的 GO 纳米片

* 陕西省科技统筹资源引导项目(2016KTCL01-14); 国家自然科学基金面上项目(21276152)

吕生华: 男, 1963 年生, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要研究方向为氧化石墨烯的制备及应用, 水泥基材料的结构与性能 E-mail: lvsh@sust.edu.cn

层分散液,GO-1 的厚度为 1~4.3 nm,平面尺寸为 30~190 nm;GO-2 的厚度为 1~7.6 nm,平面尺寸为 110~410 nm,GO 纳米片层的主要结构指标如表 2 所示。

表 1 Portland 42.5 水泥的组分

Table 1 The main components of Portland cement 42.5

Chemical components	Content wt%	Mineral components	Content wt%
CaO	62.16	$C_3S(3CaO \cdot SiO_2)$	51.75
SiO ₂	22.25	$C_2S(2CaO \cdot SiO_2)$	20.64
Al ₂ O ₃	5.43	$C_3A(3CaO \cdot Al_2O_3)$	12.53
Fe ₂ O ₃	4.85	$C_4AF(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$	10.75
MgO	3.96	$CSH_2(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$	3.10
Na ₂ O	0.57	$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	0.45
CaSO ₄	0.78	CaSO ₄	0.78

表 2 氧化石墨烯结构参数

Table 2 The structure and performance indexes of GO nanosheets

Chemical groups	Peak positions in FTIR spectra/cm ⁻¹	Content in XPS spectra/%
C-OH	3 350	41.53
C=O/C-OOH	1 730,1 690	16.71
C=C	1 620,1 310	9.35
-C-O-C-	1 420,1 360,1 260,1 100,1 105	32.41

1.2 水泥基复合材料的制备

按照 100:29:0.2:0.03 配合比将水泥、水、PCs 和 GO 混合制备水泥复合材料,其中 PCs 和 GO 是固体掺量,实际掺入的是 PCs 溶液和 GO 分散液,所含水分计入拌合用水中。模具尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm,样品在恒温(20℃)恒湿(相对湿度 90%)条件下养护。水泥基复合材料的制备过程及检测项目如图 1 所示。

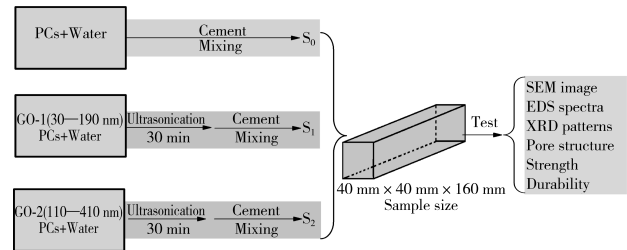


图 1 水泥基复合材料制备过程及检测项目

Fig. 1 Preparation process and testing items of cement composites

1.3 检测方法

GO 的化学结构用 VECTOR-22 傅里叶红外光谱(FTIR)仪及 XSAM 800 型 X 射线光电子能谱分析仪(XPS,英国 Kratos 公司)进行测定。GO 纳米片层的尺寸用 SPI3800N/SPA400 原子力显微镜(AFM)及 NANO-ZS90(Malvern, UK)激光粒度仪测定。水泥基体的微观形貌用 HITACHI S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察,样品进行烘干及喷金处理。水泥水化产物及结构用 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)进行测定。水泥基材料的抗折强度和压缩强度按照 GB/T 17617-2007 方法测定,加荷速率为 2.4 kN/s,测试点平行测定三次取平均值。水泥基材料的孔结构用 Autopore IV9500 自动压汞仪测定。水泥基材料的抗渗透、冻融及碳化等性能按照 GB/T5082-2009 方法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 GO 对水泥基复合材料微观结构的影响

图 2 为水泥基复合材料 28 d 时的 SEM 形貌。图 2(a)是样品 S₀ 的 SEM 形貌,可以看出其结构中存在着较大的裂缝,水化晶体产物较少而且主要是针状和片状晶体,整体结构不规整、不均匀、不致密。这与水泥水化产物的形状及聚集态结构有关系。图 2(b)是样品 S₀ 的 XRD 谱,表明了水泥

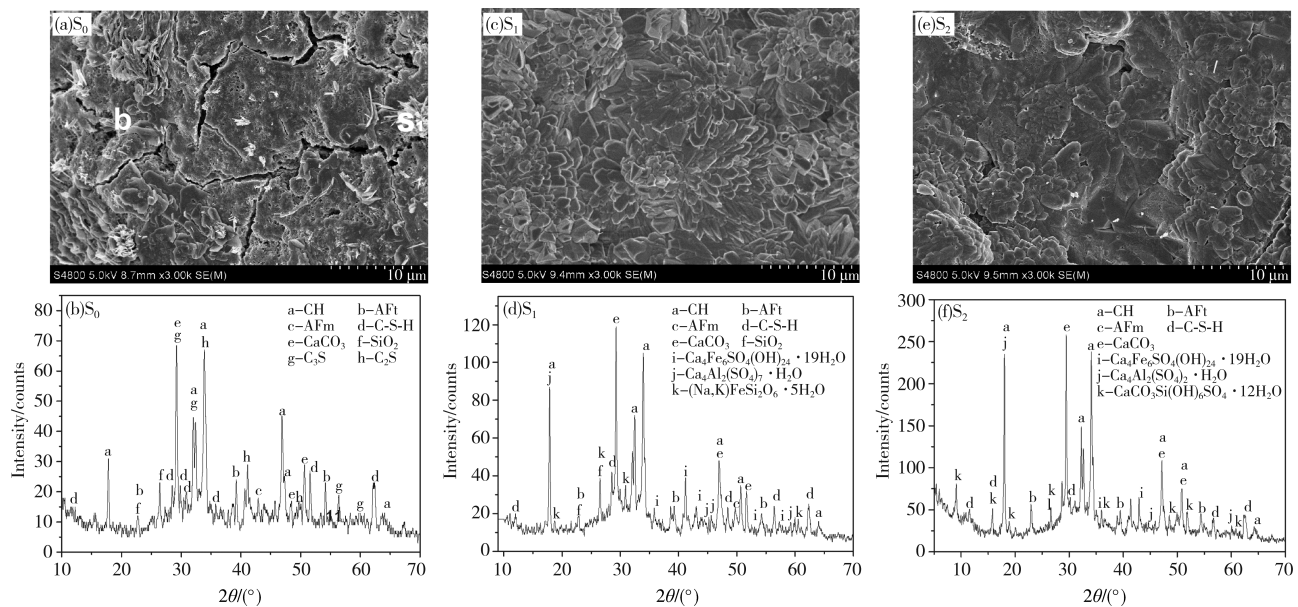


图 2 水泥复合材料试样的 SEM 形貌和 XRD 谱

Fig. 2 SEM images and XRD patterns of cement composites

在制备水泥基复合材料的过程中,水化产物主要为 AFt、CH、C-S-H 和 CaCO_3 ,同时含有残留的原料 C_2S 和 C_3S ,水化产物中晶体产物很少,而且形状和聚集方式不规整,也无法控制,导致水泥基复合材料微观结构存在裂缝、孔洞等缺陷。

图 2(c)是 S_1 的 SEM 形貌,可以看出水泥水化产物全部转化为长条形的多面体状晶体,这些晶体状产物通过交织、交联形成了具有花状图案的密实规整微观结构,说明 GO 能够调控水泥水化产物成为规整形状的晶体及形成规整致密的微观结构。图 2(d)是样品 S_1 的 XRD 谱,结果表明水泥水化产物含有 AFt、AFm、CH、C-S-H、 CaCO_3 及 $\text{Ca}_4\text{Fe}_6\text{SO}_4(\text{OH})_{24} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{Na},\text{K})\text{FeSi}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,同时发现 C_2S 和 C_3S 的特征 XRD 峰消失,说明水化反应进行得比较彻底,水泥水化产物中的无定形产物转化为晶体产物,并且出现了新的晶体产物。

图 2(e)是 S_2 的 SEM 形貌,其结构形貌特征是水泥水化产物全部变成了规整形状多面体状晶体,并且通过其交织交联形成了规整致密结构,其特点是水化晶体的体积更大,微观结构规整致密。这说明大尺寸的 GO 纳米片层能够调控水泥水化产物成为大体积水化晶体。图 2(f)是样品 S_2 的 XRD 谱,分析 XRD 谱发现,水泥水化产物是由 AFt、AFm、CH、C-S-H、 CaCO_3 、 $\text{Ca}_4\text{Fe}_6\text{SO}_4(\text{OH})_{24} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaCO}_3\text{Si}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等构成。这说明了 GO 纳米片层能够调控水泥水化产物成为多面体状水化晶体,晶体生长及交织和交联成为规整致密均匀的结构。

2.2 水泥水化产物的化学组成

GO 能够调控水泥水化产物成为规整形状的晶体,这些水化晶体的元素组成可用 EDS 测定。图 3(a)、(b)和(c)是 S_0 、 S_1 和 S_2 的 SEM 图像,其中白方框是 EDS 测试区域。图 3(d)是 EDS 所测定的谱图示例。12 个 EDS 测试区域的测

试结果见表 3。

图 3(a)的 4 个检测区域中 2 个在针状产物上,2 个在常规形貌上,检测结果的特点是 C 元素含量低,O 和 Ca 元素含量较高,这个结果与水泥的元素组成一致,EDS₁ 和 EDS₂ 的 O 和 Ca 元素含量较高,说明针状晶体主要由以 Ca 和 O 元素为主要成分的 CaO 、 CaCO_3 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 物质组成。图 3(b)中 4 个 EDS 检测区域的特点是 C 元素含量较高,但分布不均匀。EDS₅ 和 EDS₆ 在花状形貌中心区域,C、O 和 Ca 元素含量较高;EDS₇ 和 EDS₈ 检测区域的 O 含量较高而 C 和 Ca 元素含量相对较低。这说明 GO 纳米尺寸较小时,由于纳米尺寸效应容易引起聚集,同时,花状晶体的中心区域 C、O 和 Ca 的含量较高,说明在中心区域含有较多的 GO。图 3(c)中的 4 个 EDS 检测区域的检测结果表明,水泥水化产物的 C、O、Ca、Si 和 Al 等主要元素的含量较均匀,形成的微观结构形貌比较均匀致密。该结果表明 GO 纳米片层在水泥基体中实现了均匀分散。

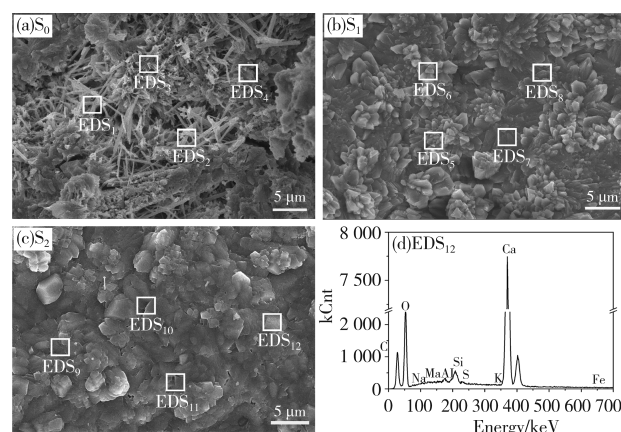


图 3 水泥复合材料的 SEM 图及 EDS 检测

Fig. 3 SEM images and EDS tests in cement composites

表 3 EDS 测定的水泥水化产物元素组成

Table 3 Element compositions of cement composites by EDS

	Element content of S_0 /at%				Element content of S_1 /at%				Element content of S_2 /at%			
	EDS ₁	EDS ₂	EDS ₃	EDS ₄	EDS ₅	EDS ₆	EDS ₇	EDS ₈	EDS ₉	EDS ₁₀	EDS ₁₁	EDS ₁₂
C	2.82	2.47	2.08	3.61	14.52	13.07	12.39	13.3	15.47	15.58	15.29	15.08
O	32.17	32.29	36.44	34.86	32.37	34.35	40.12	41.12	51.52	53.2	53.03	51.18
Si	4.25	4.74	5.83	6.23	3.67	3.73	2.42	2.78	0.76	0.58	0.57	0.89
Ca	53.58	53.79	47.51	45.44	41.25	42.3	39.15	40.31	28.96	28.13	28.78	29.43
Al	2.45	2.46	4.22	3.59	3.93	2.53	2.04	0.65	0.63	0.58	0.54	0.59
Mg	0.97	0.76	0.57	1.69	0.71	1.07	0.67	0.57	0.78	0.67	0.61	0.92
Na	0.64	0.76	0.27	1.12	0.91	0.73	0.67	0.57	1.46	0.78	0.76	1.03
K	1.67	1.19	1.46	1.93	1.31	0.38	1.18	0.32	0.15	0.13	0.12	0.28
Fe	0.81	0.76	0.79	0.78	0.62	0.92	0.49	0.15	0.08	0.16	0.11	0.13
S	0.64	0.78	0.83	0.75	0.71	0.92	0.87	0.23	0.19	0.19	0.19	0.47

2.3 水泥基复合材料的孔结构和强度

水泥基复合材料的孔结构检测结果见表 4。结果表明样品 S_1 和 S_2 的孔体积、平均孔半径和孔隙率等明显减小,说明了 GO 影响下水泥基体结构的致密性、均匀性和规整性有了显著的提高,其中的疏松部位、孔洞及裂缝等显著减少或消失。水泥基复合材料的抗压强度和抗折强度见图 4,

结果表明,样品 S_1 和 S_2 的抗压强度和抗折强度均有显著提高,GO 掺量在 0.03% 时,28 d 时 S_1 和 S_2 的抗压强度比对照样品 S_0 分别提高了 78.8% 和 72.3%,其抗折强度分别比对照样品提高了 112.7% 和 93.9%。这说明了在 GO 调控下形成的规整有序的结构能够明显提高水泥基材料的抗压强度和抗折强度。

表 4 水泥基复合材料在 28 d 时的孔结构

Table 4 Pore structure of cement composites at 28 days

Pore parameters	Pore structure of cement composites		
	S ₀	S ₁	S ₂
Total pore area/(m ² /g)	36.54	21.35	20.56
Median pore diameter/nm	153.71	20.58	18.75
Average pore diameter/nm	169.31	20.27	20.78
Apparent density/(g/mL)	2.23	2.38	2.36
Porosity/%	27.52	17.71	18.64

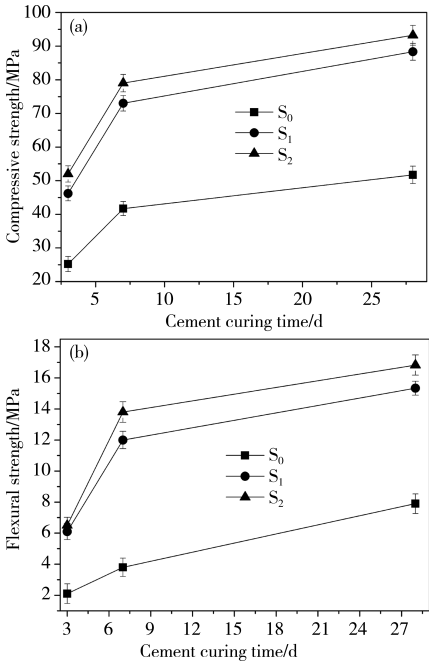


图 4 水泥基复合材料的(a)抗压强度和(b)抗折强度

Fig. 4 (a) Compressive strength and (b) flexural strength of cement composites

2.4 水泥基复合材料的耐久性评价

水泥基复合材料耐久性常用抗渗透、冻融破坏及碳化破坏等的测试结果进行评价,检测结果见表 5。结果表明,在恒压 3.5 MPa 持续 48 h 后,样品 S₀、S₁ 和 S₂ 的渗水高度分别为 17.6 mm、5.6 mm 和 4.2 mm,说明了掺有 GO 纳米片层的水泥基复合材料具有致密的结构,其中裂缝和孔洞少,提高了水基复合材料的抗渗性能。水泥基复合材料冻融循环 100 次的结果表明,样品 S₁ 和 S₂ 的质量没有损失,动态模量没有变化,说明了掺有 GO 样品的整体结构致密稳定,抗冻融性好。抗冻融性可间接说明水泥基复合材料抵抗环境水浸入及抵抗冰压力的能力,抗冻融性是水泥基复合材料耐久性的重要指标。样品 S₀、S₁ 和 S₂ 碳化 28 d 的碳化深度分别为 5.6 mm、1.2 mm 和 1.1 mm,可见掺有 GO 的水泥基复合材料 S₁ 和 S₂ 的碳化深度明显小于未掺 GO 的对照样品 S₀,其原因是 GO 能够促使水泥基复合材料形成规整致密的结构,能够有效阻止有害气体浸入造成的破坏,从而提高水泥基复合材料的耐久性。因此,抗渗透、抗冻融及抗碳化试验结果说明了掺有 GO 的水泥基复合材料 S₁ 和 S₂ 的耐久性得到了显著提高。

表 5 水泥基复合材料的耐久性测试结果

Table 5 Durability testing results of cement composites

Sample	Penetration resistance		Freeze-thaw cycles * (×100)			Carbonation depth/mm	
	Osmotic pressure MPa	Seepage height mm	m ₀ g	m _{loss} g	P %	7 d	28 d
S ₀	3.5	17.6	9 854	0.06	76.3	4.1	5.6
S ₁	3.5	5.6	9 868	0	100	1.1	1.2
S ₂	3.5	4.2	9 871	0	100	0.6	1.1

Note: m₀—weight of samples before freeze-thaw experiments; m_{loss}—weight of samples after 100 freeze-thaw cycles; P—retention rate of relatively dynamic elasticity modulus of the test samples after 100 freeze-thaw cycles

2.5 GO 调控水泥基复合材料结构的机理

在上述研究结果的基础上,提出了 GO 纳米片层调控水泥水化产物及其微观结构的作用机理,如图 5 所示。图 5(a)说明 GO 纳米片层与拌合水、PCs 等混合均匀并通过超声处理实现其在水相中的纳米级分散。通过 GO 纳米片层分散液与水泥的拌合实现 GO 纳米片层在水泥浆体中的均匀分散。图 5(b)显示了 GO 纳米片层在水泥浆体中的均匀分散情况。图 5(c)显示了样品在养护 1 d 时的结构形貌,此时水泥基中的活性成分 C₃S、C₂S、C₃A、C₄AF 及 CaSO₄ 等会与 GO 片层上的羧基、羟基及环氧基发生水化反应生成 AFt、AFm、CH、C-S-H 等,GO 纳米片层成为水化产物形成规整形状晶体的模板,规整形状的水化晶体开始在 GO 纳米片层上形成并生长。图 5(d)和(e)是 3 d 和 7 d 时水泥复合材料的微观结构形貌,形成的水化晶体继续生长并长大成为大体积的水化晶体,通过相互交织、交联逐渐趋向于形成致密均匀的结构。GO 纳米片层的模板作用主要表现在能够控制水化晶体 AFt、AFm、CH 形成大体积规整形状的水化产物,无定形体 C-S-H 凝胶的一部分分散到了水化晶体中作为这些晶体之间的粘合剂,一部分转化成晶体形状。在 3 d 时规整水化晶体的交织、交联网络结构已经形成,7 d 时这种交织交联的网络结构已接近完整。图 5(f)显示的是 28 d 时的结构形貌,这

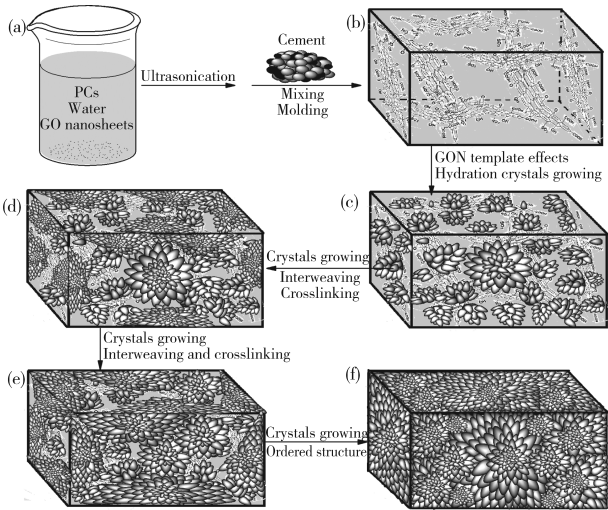


图 5 水泥复合材料规整结构形成机理

Fig. 5 Forming processing of cement composites with GO

时规整的水泥基复合材料内部结构已经形成,其交织交联网状结构致密、均匀,且完整。因此,在 GO 纳米片层调控下水泥水化反应产物成为了规整形状的水化晶体。不同方向的水化产物继续生长继而形成交织交联、致密、均匀的网状结构。

3 结论

(1)将 GO 与 PCs 和拌合水超声处理后用于制备水泥基复合材料,水泥水化产物成为了多面体状晶体并且通过交织、交联形成了具有花状形貌的致密规整的微观结构,EDS 检测结果证明 GO 纳米片层均匀地分布在水泥基体中。

(2)当 GO 掺量为 0.03%、尺寸为 30~190 nm 时,水泥基复合材料 28 d 时的抗压强度和抗折强度比对照样品分别提高了 78.8% 和 112.7%;同样 GO 掺量、尺寸为 110~410 nm 时,水泥基复合材料的抗压强度和抗折强度分别提高了 72.3% 和 93.9%。水泥基复合材料的抗渗透、抗碳化及抗冻融破坏能力显著提高。

(3)XRD 检测结果表明 GO 调控下的水泥水化产物成为了晶体,解释了水泥基复合材料微观结构形成机理,GO 纳米片层的模板效应促使大规模规整形状的水泥水化晶体状产物生成,晶体状产物持续不断长大形成了交织、交联、致密、均匀的网状结构。

参考文献

- Zhang Yunhua, Yao Liping, Xu Shijin, et al. Mechanical properties of cement matrix composites reinforced with surface treated based basalt fibers[J]. *Acta Mater Compos Sin*, 2017,34(5):1159(in Chinese).
张运华,姚丽萍,徐仕进,等. 面处理玄武岩纤维增强水泥基复合材料力学性能[J]. *复合材料学报*, 2017,34(5):1159.
- Qin Xiaochuan, Meng Shaoping, Tu Yongming. Relationship between mesoscopic freeze-thaw damage and compressive strength of high-strength concrete materials[J]. *Mater Rev: Res*, 2017,31(1):117(in Chinese).
秦晓川,孟少平,涂永明. 高强混凝土材料微观冻融损伤与抗压强度的关系[J]. *材料导报:研究篇*, 2017,31(1):117.
- Chen Hui. From cement hydration reaction to spontaneous transformation of concrete[J]. *China Concr*, 2016(4):44(in Chinese).
陈辉. 从水泥的水化到水泥和混凝土的自发变形[J]. *混凝土世界*, 2016(4):44.
- Asgari H, Ramezani pour A, Butt H J. Effect of water and nano-silica solution on the early stages cement hydration[J]. *Constr Build Mater*, 2016,132:11.
- Liu Juanhong, Li Kang, Song Shaomin, et al. Influence of gypsum on hydration and hardening performance of limestone powder in cement based material[J]. *Mater Rev: Res*, 2017, 31(2): 105 (in Chinese).
刘娟红,李康,宋少民,等. 石膏对石灰石粉水泥基材料水化及硬化性能的影响[J]. *材料导报:研究篇*, 2017,31(2):105.
- Cui Hongzhi, Yang Jiaming, Lin Haozeng. Research progress on carbon nanotubes dispersion techniques and CNTs-reinforced cement-based materials[J]. *Mater Rev: Res*, 2016,30(2):91(in Chinese).
崔宏志,杨嘉明,林昊增. 碳纳米管分散技术及碳纳米管-水泥基复合材料研究进展[J]. *材料导报:综述篇*, 2016,30(2):91.
- Nadiv R, Peled A, Mechtcherine V, et al. Micro- and nanoparticle mineral coating for enhanced properties of carbon multifilament yarn cement-based composites[J]. *Compos Part B Eng*, 2017,111:179.
- Lu Shenghua, Zhu Linlin, Jia Chunmao, et al. Influence of PCs/GO composites on microstructure and mechanical properties of cement based materials[J]. *Mater Rev: Res*, 2017,31(3):125(in Chinese).
吕生华,朱琳琳,贾春茂,等. PCs/GO 复合物对水泥基材料微观结构和力学性能的影响[J]. *材料导报:研究篇*, 2017,31(3):125.
- Biskri Y, Achoura D, Chelghoum N, et al. Mechanical and durability characteristics of high performance concrete containing steel slag and crystalized slag as aggregates[J]. *Constr Build Mater*, 2017,150:167.
- Xu Hui. Study on crack growth based on penetration of concrete [J]. *J Chongqing University of Technology (Natural Science)*, 2012,26(10):25(in Chinese).
徐晖. 混凝土侵入过程中的裂纹扩展[J]. *重庆理工大学学报(自然科学版)*, 2012,26(10):25.
- Mang C, Jason L, Davenne L. Crack opening estimate in reinforced concrete walls using a steel-concrete bond model[J]. *Archives Civil Mech Eng*, 2016,16(3):422.
- Lv S H, Ma Y J, Qiu C C, et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites[J]. *Constr Build Mater*, 2013,49:121.
- Lv S H, Liu J J, Sun T, et al. Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process[J]. *Constr Build Mater*, 2014,64:231.
- Lv S H, Sun T, Liu J J, et al. Use of graphene oxide nanosheets to regulate the microstructure of hardened cement paste to increase its strength and toughness[J]. *Cryst Eng Comm*, 2016,16:8508.
- Lv S H, Zhang J, Zhu L L, et al. Regulation of graphene oxide on microstructure of cement composites and its impact on compressive and flexural strength[J]. *J Chem Ind Eng*, 2017,68(6):2585(in Chinese).
吕生华,张佳,朱琳琳,等. 氧化石墨烯对水泥基复合材料微观结构的调控作用及对抗压抗折强度的影响[J]. *化工学报*, 2017, 68(6):2585.
- Lv S H, Deng L J, Yang W Q, et al. Fabrication of polycarboxylate/graphene oxide nanosheet composites using copolymerization, for reinforcing and toughening cement composites[J]. *Cem Concr Compos*, 2016,66:1.
- Lv S H, Zhang J, Zhu L L, et al. Preparation of cement composites with ordered microstructures via doping with graphene oxide nanosheets and an investigation of their strength and durability[J]. *Materials*, 2016, 9(11):1.
- Abrishami M E, Zahabi V. Reinforcing graphene oxide/cement composite with NH₂ functionalizing group [J]. *Bull Mater Sci*, 2017,39(4):1073.
- Mokhtar M M, Abo-El-Enin S A, Hassaan M Y, et al. Mechanical performance, pore structure and micro-structural characteristics of graphene oxide nano platelets reinforced cement[J]. *Constr Build Mater*, 2017,138:333.
- Wang M, Wang R M, Yao H, et al. Study on the three dimensional mechanism of graphene oxide nanosheets modified cement [J]. *Constr Build Mater*, 2016,126:730.
- Zhao L, Guo X L, Ge C, et al. Mechanical behavior and toughening mechanism of polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide reinforced cement composites[J]. *Compos Part B Eng*, 2017, 113:308.

(责任编辑 汪禹汛)

响应面方法优化碱激发矿渣-石粉水泥砂浆的研究*

张兰芳, 刘丽娜, 曹 胜

(重庆交通大学材料科学与工程学院, 重庆 400074)

摘要 基于响应面中的中心复合试验法, 选择碱含量和石灰石粉含量作为配合比变量, 制备碱激发矿渣-石粉水泥砂浆, 并研究其不同龄期的力学强度。通过数据处理得到各变量与抗折、抗压强度的响应曲面, 分析了各变量对碱激发矿渣-石灰石粉水泥砂浆强度的影响规律, 建立了各龄期强度的响应面模型, 为现场不同龄期的砂浆强度预测提供了科学的方法。结果表明, 当 Na_2O 含量为 8.27% (质量分数, 下同)、石灰石粉含量为 14.02% 时, 各组分能充分发挥协同作用, 保证良好的力学性能, 且响应面法是一种有效优化碱激发水泥砂浆组分的方法。

关键词 响应面法 碱激发 矿渣 石灰石粉 强度

中图分类号: TU502.6 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.004

Optimization of Alkali Activated Slag-Limestone Powder Mortar by Response Surface Methodology

ZHANG Lanfang, LIU Lina, CAO Sheng

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074)

Abstract Based on the central composite experimental method of response surface methodology, the alkali activated slag-limestone powder cement mortar was prepared by choosing alkali content and limestone powder content as variables, and the mechanical strength of different age was studied. The response surface of relation between each variable and the flexural, compressive strength was obtained through data processing. And the effects of various variables on strength of alkali activated slag-limestone powder cement mortar were analyzed. The response surface model of strength was established, and it can serve as a scientific method for predicting the strength of mortar at different ages in the field. The optimized results showed that when the Na_2O content is 8.27% and limestone powder content is 14.02%, the components can exert synergistic effect and ensure good mechanical properties. Therefore, the response surface methodology is an effective optimization method for alkali activated cement mortar.

Key words response surface methodology, alkali activation, slag, limestone powder, strength

0 引言

碱激发矿渣胶凝材料 (Alkali-activated slag binder, AASB) 最早是由 Purdon^[1] 研究制备而成, 因其具有强度高、耐久性好、成本低、符合绿色发展的理念, 从而引发了国内外的研究热潮。矿渣作为碱激发胶凝材料中的主要胶凝组分, 可以利用其他工业废渣替代, 如硅灰^[2-3]、粉煤灰^[4-5]、钢渣^[6]、锂渣^[7]等, 在扩大胶凝组分品种的同时, 对性能的改善也起到积极的作用^[8-9]。本研究将石粉用于碱矿渣水泥砂浆, 以期在利用石粉改善碱矿渣水泥砂浆性能的同时, 拓展石粉的利用途径, 减少其对环境的污染。

AASB 的凝结硬化机理与波特兰水泥不同, 配合比设计和制备理论远没有硅酸盐水泥成熟, 在制备过程中其强度也不易控制^[10-11], 目前的研究方法和手段主要是沿用或参考硅酸盐水泥的方法。本研究基于响应面设计中的中心复合试验法 (Central composite design, CCD) 制备碱激发矿渣-石粉砂浆, 利用 Design-Expert V8.0.6 软件对试验结果进行响应

面分析、优化配合比设计, 建立强度响应面回归模型, 为碱激发胶凝材料体系配合比设计和优化提供一定的参考, 同时, 也为碱矿渣水泥的推广应用奠定一定的理论基础。

1 实验

1.1 原材料

粒化高炉矿渣粉为重庆祥众新型建材有限公司 S95 级矿渣粉, 粒径为 50~60 μm , 密度为 2.88 g/cm^3 , 比表面积为 478 m^2/kg ; 石粉为重庆祥众新型建材有限公司生产石灰石碎石、砂时筛出的石屑和细粉, 磨细至比表面积 525 m^2/kg , 矿渣和石粉的化学成分见表 1; 水玻璃, Na_2O 含量为 8.2%, SiO_2 含量为 26%, 模数为 3.2; 氢氧化钠, 纯度不低于 96%; 砂子, 中砂, 细度模数为 2.4; 水为自来水。

1.2 实验设计及方法

本研究中, 采用氢氧化钠将水玻璃的模数调节至 1.0, 碱含量以当量 Na_2O 含量计, 胶砂比固定为 1:3, 水胶比为 0.45。

* 国家自然科学基金青年基金(51502029); 重庆市科委基础科学与前沿技术研究项目(cstc2017jcyjAX0417); 重庆交通大学山区道路建设与技术维护重点实验室开放基金项目(cqmrcmlab07-04)

张兰芳: 女, 1976 年生, 博士, 副教授, 主要从事碱激发胶凝材料方面的研究 E-mail: yyzhanglf@163.com

表 1 矿渣和石粉的主要化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of slag and limestone powder(wt%)

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
矿渣	32.51	43.05	15.21	0.16
石粉	4.62	50.16	1.21	0.52
	MgO	SO ₃	K ₂ O	烧失量
矿渣	7.55	1.18	0.62	—
石粉	—	—	—	40.79

相关研究表明,碱含量和石粉含量对碱激发胶凝材料的强度影响较大^[7,12],因此,将 Na₂O 含量和石粉含量作为响应面设计中的变量,并参考文献[12-13],将 Na₂O 含量上限值设置为 10,下限值设置为 6,石粉含量的上限值设为 20,下限值设置为 10,利用 CCD 进行 2 因素 5 水平的配合比设计,共 13 个试验点,以砂浆的 3 d、7 d、28 d 的抗折、抗压强度为响应值,研究不同含量的 Na₂O 和石粉复合对碱激发矿渣-石

粉水泥砂浆强度的影响,并采用 Design-Expert 试验设计软件进行响应面分析,建立强度模型,寻找最优配比。试验设计中的因素与水平如表 2 所示。

表 2 中心复合试验法(CCD)的试验因素与水平

Table 2 The considered levels for each parameter in CCD of experiment

因素	编码	水平				
		-1.414	-1	0	1	1.414
Na ₂ O 含量/%	x_1	5.17	6.00	8.00	10.00	10.83
石粉含量/%	x_2	7.93	10.00	15.00	20.00	22.07

砂浆抗折、抗压强度的测定参照《水泥砂浆强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671-1999)进行。

2 结果与分析

2.1 实验结果

砂浆不同龄期的强度实验结果如表 3 所示。

表 3 砂浆不同养护龄期的强度

Table 3 The strength of mortar at different curing ages

编号	Na ₂ O 含量/% (x_1)	石粉含量/% (x_2)	抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
			3 d(y_1)	7 d(y_2)	28 d(y_3)	3 d(y_4)	7 d(y_5)	28 d(y_6)
1	10.83	15.00	5.3	5.4	6	38.1	41.2	47.4
2	8.00	15.00	6.6	6.6	7.4	49.1	50.6	56.5
3	8.00	15.00	6.6	6.5	7.2	49.6	50.4	56.8
4	8.00	15.00	6.5	6.6	7.2	47.3	50.8	56.1
5	8.00	22.07	6	6.1	6.6	42.7	44.9	50.6
6	6.00	10.00	5.3	5.5	5.9	37	40.2	45.6
7	8.00	7.93	6.3	6.6	7.1	45.7	47.8	53.5
8	10.00	20.00	5.6	5.8	6.4	39.4	42.1	48.3
9	8.00	15.00	6.6	6.7	7.3	46.9	50.4	56.4
10	8.00	15.00	6.4	6.8	7.5	47.2	49.5	55.3
11	5.17	15.00	4.9	5.1	5.6	32.6	35.7	41
12	6.00	20.00	5.2	5.4	5.8	36.5	38.9	43.8
13	10.00	10.00	5.8	5.9	6.5	40.2	43.4	49.7

2.2 模型拟合

应用 Design-Expert. V8.0.6 软件处理试验数据,根据离均差平方和、拟合误差、统计总结对不同模型进行非线性拟合,发现二次模型最优,故据此进行强度数据回归,具体回归模型如式(1)一式(6)所示,各龄期抗折、抗压强度回归模型方差分析如表 4 和表 5 所示。

3 d 抗折强度:

$$y_1 = -8.20374 + 3.1191x_1 + 0.26889x_2 - 0.0025x_1x_2 - 0.18687x_1^2 - 0.0089x_2^2 \quad (1)$$

7 d 抗折强度:

$$y_2 = -7.11625 + 2.98152x_1 + 0.22236x_2 + 1.79717 \times 10^{-16}x_1x_2 - 0.18156x_1^2 - 0.00805x_2^2 \quad (2)$$

28 d 抗折强度:

$$y_3 = -8.59143 + 3.32536x_1 + 0.31182x_2 + 1.93595 \times 10^{-16}x_1x_2 - 0.20094x_1^2 - 0.01115x_2^2 \quad (3)$$

3 d 抗压强度:

$$y_4 = -85.6656 + 27.81989x_1 + 2.66343x_2 - 0.0075x_1x_2 - 1.6775x_1^2 - 0.0914x_2^2 \quad (4)$$

7 d 抗压强度:

$$y_5 = -75.12363 + 25.91614x_1 + 2.60147x_2 + 1.45994 \times 10^{-15}x_1x_2 - 1.56437x_1^2 - 0.0923x_2^2 \quad (5)$$

28 d 抗压强度:

$$y_6 = -85.6656 + 27.81989x_1 + 2.66343x_2 - 0.0075x_1x_2 - 1.6775x_1^2 - 0.0914x_2^2 \quad (6)$$

试验选用拟合优度检验(R^2 检验)对模型的显著性进行评估, R^2 判定系数代表了响应面与真值之间的差异程度,在 0~1 之间取值,其值为 1 时,表示二者完全一致。对于试验中的每个因子在整个模型中是否显著,则看其 P 值,如果 $P < 0.05$,则说明该因子显著,反之,则不显著,如果 $P < 0.01$,则说明该因子非常显著^[14-15]。

对上述回归模型进行方差分析(见表 4、表 5)发现,各模型 P 值均小于 0.0001,说明回归效果显著,失拟项 P 值大于

表 4 抗折强度回归模型方差分析
Table 4 Variance analysis of regression model for flexural strength

养护龄期/d	变异来源	平方和	均方	<i>F</i> 值	<i>P</i> 值	备注
3	模型	4.33	0.87	68.25	<0.000 1	显著
	x_1	0.27	0.27	21.14	0.002 5	
	x_2	0.066	0.066	5.16	0.057 3	
	x_1x_2	0.002 5	0.002 5	0.20	0.670 7	
	x_1^2	3.89	3.89	306.06	<0.000 1	
	x_2^2	0.34	0.34	27.12	0.001 2	
	残差	0.089	0.013			
	失拟项	0.061	0.020	2.90	0.165 1	不显著
7	模型	4.01	0.80	47.73	<0.000 1	显著
	x_1	0.19	0.19	11.15	0.012 4	
	x_2	0.073	0.073	4.36	0.075 1	
	x_1x_2	0	0	0	1	
	x_1^2	3.67	3.67	218.38	<0.000 1	
	x_2^2	0.28	0.28	16.77	0.004 6	
	残差	0.12	0.017			
	失拟项	0.066	0.022	1.68	0.307 9	不显著
28	模型	5.20	1.04	34.39	<0.000 1	显著
	x_1	0.39	0.39	12.89	0.008 9	
	x_2	0.10	0.10	3.40	0.107 7	
	x_1x_2	-8.882×10^{-16}	-8.882×10^{-16}	-2.937×10^{-14}	1	
	x_1^2	4.49	4.49	148.61	<0.000 1	
	x_2^2	0.54	0.54	17.87	0.003 9	
	残差	0.21	0.030			
	失拟项	0.14	0.048	2.82	0.171 3	不显著

表 5 抗压强度回归模型方差分析
Table 5 Variance analysis of regression model for compressive strength

养护龄期/d	变异来源	平方和	均方	<i>F</i> 值	<i>P</i> 值	备注
3	模型	355.21	71.04	41.30	<0.000 1	显著
	x_1	24.08	24.08	13.99	0.007 3	
	x_2	3.84	3.84	2.23	0.178 8	
	x_1x_2	0.022	0.022	0.013	0.912 2	
	x_1^2	313.21	313.21	182.06	<0.000 1	
	x_2^2	36.32	36.32	21.11	0.002 5	
	残差	12.04	1.72			
	失拟项	5.93	1.98	1.30	0.390 9	不显著
7	模型	318.87	63.77	96.29	<0.000 1	显著
	x_1	25.13	25.13	37.94	0.000 5	
	x_2	5.61	5.61	8.48	0.022 6	
	x_1x_2	0	0	0	1	
	x_1^2	272.39	272.39	411.28	<0.000 1	
	x_2^2	37.04	37.04	55.93	0.000 1	
	残差	4.46	0.66			
	失拟项	3.64	1.21	4.90	0.079 5	不显著
28	模型	341.91	68.38	102.14	<0.000 1	显著
	x_1	38.94	38.94	58.17	0.000 1	
	x_2	6.66	6.66	9.95	0.016 0	
	x_1x_2	0.040	0.040	0.060	0.813 9	
	x_1^2	278.63	278.63	416.20	<0.000 1	
	x_2^2	40.19	40.19	60.04	0.000 1	
	残差	4.69	0.67			
	失拟项	3.38	1.13	3.44	0.131 7	不显著

0.05, 表明各龄期砂浆强度的实测值与预测值之间具有较好的拟合度, 可用于不同龄期砂浆强度的分析与预测。3 d、7 d、28 d 抗折强度模型回归系数 R^2 分别为 97.99%、97.15%、96.09%, 3 d、7 d、28 d 抗压强度模型回归系数 R^2 分别为 96.72%、98.57%、98.65%, 说明这种试验方法是可靠的, 使用该方程模拟真实的 2 因素 5 水平的分析是可行的, 与 P 值结果相互印证。以砂浆 28 d 的强度试验结果和模型预测结果为横纵坐标绘制 (x, y) 散点图, 进行 28 d 抗折、抗压强度的实际值与预测结果对比, 如图 1 所示。由图 1 可知, 各散点近似直线分布且均位于直线 $y=x$ 附近, 通过模型计算出的预测值和试验测得的实际值较为接近, 有较好的一致性, 表明模型拟合较好, 因此该模型可以用来对碱激发矿渣-石粉砂浆的强度进行分析和预测。

2.3 结果分析

由表 4、表 5 可知, 砂浆各龄期的抗折、抗压强度主要受 Na_2O 含量、石灰石粉含量的单一因素影响, 两因素间的交互作用影响不显著 ($P > 0.05$)。各因素对各龄期抗折强度、抗压强度的影响顺序均为: Na_2O 含量 $>$ 石灰石粉含量 $>$ Na_2O 含量与石灰石粉含量的交互作用。

根据线性回归模型绘制相应的等高线图和响应面图, 直观分析两个因素对砂浆强度的交互影响, 结果见图 2。由图 2 可知, Na_2O 和石灰石粉含量对砂浆各龄期强度的影响度均为 Na_2O 含量 $>$ 石灰石粉含量, 与表 4、表 5 的方差分析结果一致, 两者可以相互印证。从图 2 可见, 模型开口向下, 试验结果有最大值, 最大值落在试验范围内, 且等高线近似圆形, 表现为 Na_2O 含量与石灰石粉含量的交互作用对砂浆的

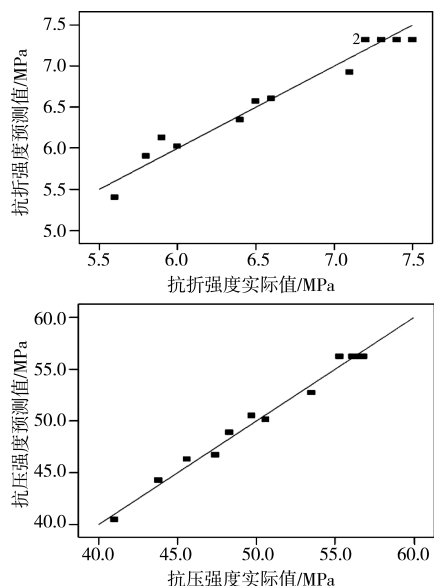


图 1 砂浆 28 d 强度实际值与预测值对比

Fig. 1 Comparison of actual and predicted values of 28-day strength of mortar

强度影响小, 这与响应面方差分析结果基本一致, 说明可由试验数据所得的模型分析优化砂浆的强度, 确定最佳配合比。砂浆的强度随各因素水平的增大先增大后减小, Na_2O 含量对强度影响的等高线相对密集, 石灰石粉含量对砂浆强度影响的等高线相对稀疏, 说明 Na_2O 含量对强度的影响更显著, 这也与表 4、表 5 的分析一致。

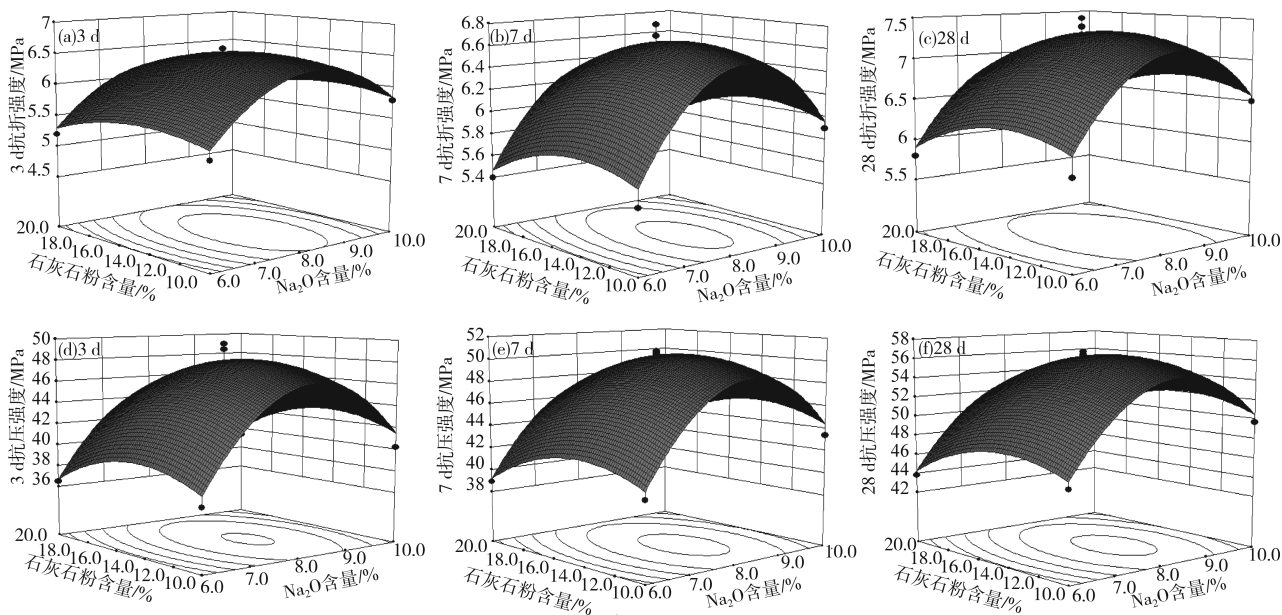


图 2 砂浆抗压强度和抗折强度的响应曲面图

Fig. 2 Response surface model of compressive strength and flexural strength of mortar

2.4 最优配比确定

设 3 d、7 d、28 d 强度的最大值作为目标优化值, 利用 Design-Expert V8.0.6 软件对 Na_2O 和石粉含量进行优化, 得出的最优配比为: Na_2O 含量 8.27%, 石粉含量 14.02%。

为了进一步检验响应面模型的准确性和有效性, 通过对

比模型预测值和实验实测值的差异, 来验证该模型的预测能力, 具体结果如表 6 所示。

由表 6 可见, 3 d、7 d、28 d 抗折强度预测值与实测值的误差分别为 0.77%、1.22%、1.94%, 3 d、7 d、28 d 抗压强度预测值与实测值的误差分别为 0.71%、1.62%、1.58%, 表明

表 6 优化配合比强度的预测值与实际值
Table 6 Prediction and actual values of strength of optimised mixture

$x_1/\%$	$x_2/\%$	预测值						实际值					
		抗折强度/MPa			抗压强度/MPa			抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
		3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
8.27	14.02	6.54	6.66	7.35	48.18	50.54	56.49	6.49	6.58	7.21	47.84	51.37	55.61

采用响应面模型预测的精度较高,证明本研究提出的响应面法用于制备、优化碱激发胶凝材料体系是可行的。

3 结论

(1)石粉能替代部分矿渣制备碱激发矿渣-石粉水泥砂浆,且适量石粉的掺入能降低成本、提高砂浆的强度。采用响应面设计中的中心复合实验法对碱含量、石粉含量 2 因素进行响应面试验,建立了砂浆各龄期强度的模型,此模型在试验范围内能较准确地预测结果,为现场设计提供了一种科学的方法。

(2)在碱激发矿渣-石粉砂浆中,影响强度的主要因素是 Na_2O 含量,其次为石粉含量, Na_2O 含量与石灰石粉含量的交互作用影响不显著。

(3)利用响应面分析得到的模型方程求得最优比例: Na_2O 含量为 8.27%,石灰石粉含量为 14.02%,实际值与模型预测值偏差较小,证明了响应面分析对于最优组合中参数的确定是准确的,对碱激发胶凝材料体系配合比设计具有重要的参考价值和指导意义。

参考文献

1 Purdon A O. The action of alkalis on blast-furnace slag[J]. J Soc Chem Ind, 1940,59:191.
2 Rostami M, Behfarnia K. The effect of silica fume on durability of alkali activated slag concrete [J]. Constr Build Mater, 2017, 134:262.
3 Serdar Aydın. A ternary optimisation of mineral additives of alkali activated cement mortars[J]. Constr Build Mater, 2013,43(3):131.
4 Lee N K, Lee H K. Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature [J]. Constr Build Mater, 2013,47(5):1201.
5 Luo Xin, Xu Jinyu, Bai Erlei, et al. Systematic study on the basic characteristics of alkali-activated slag-fly ash cementitious material system[J]. Constr Build Mater, 2012,29:482.

6 Vlček V, Tomkova V, Babkova P, et al. Alkali-activated composites based on slags from iron and steel metallurgy[J]. Metalurgija, 2009,48 (4):223.
7 Zhang Lanfang. Study on performance of alkali-activated waste residue (AAW) concrete [D]. Chongqing: Chongqing University, 2006(in Chinese).
张兰芳. 复合渣体(AAW)混凝土的性能研究[D]. 重庆:重庆大学, 2006.
8 Provis J L, Palomo A, Shi C. Advances in understanding alkali-activated materials[J]. Cem Concr Res, 2015,78:110.
9 Ding Yao, Dai Jianguo, Shi Caijun. Mechanical properties of alkali-activated concrete: A state-of-the-art review [J]. Constr Build Mater, 2016,127:689.
10 Gao Yuan, Xu Jinyu, Zhang Guoxi, et al. Response surface on early performance of alkali-activated slag binder[J]. J Build Mater, 2016,19 (2):209(in Chinese).
高原,许金余,张国喜,等. 矿渣碱激发胶凝材料早期性能的响应曲面研究[J]. 建筑材料学报,2016,19(2):209.
11 Kang Suk-Pyo, Kwon Seung-Jun. Effects of red mud and alkali-activated slag cement on efflorescence in cement mortar[J]. Constr Build Mater, 2017,133:459.
12 Atis C D, Bilim C, Çelik Ö, et al. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar[J]. Constr Build Mater, 2009,23(1):548.
13 Zhang Lanfang, Zhang Yong, Cao Sheng. Study on properties of alkali-activated slag-limestone powder mortar[J]. China Concr Cem Products, 2016(11):6(in Chinese).
张兰芳,张永,曹胜. 碱激发矿渣-石灰石粉砂浆的性能研究[J]. 混凝土与水泥制品,2016(11):6.
14 徐向宏,何明珠. 试验设计与 Design-Expert、SPSS 应用[M]. 北京:科学出版社,2010.
15 Niyazi Ugur Kockal, Turan Ozturan. Optimization of properties of fly ash aggregates for high-strength lightweight concrete production [J]. Mater Des, 2011,32:3586.

(责任编辑 汪禹汛)

干湿变化对多壁碳纳米管/水泥砂浆压阻效应的影响*

王燕锋, 赵晓华, 李庚英

(汕头大学土木工程系, 汕头 515063)

摘要 通过四次烘干和三次吸湿试验, 考察了湿度变化对多壁碳纳米管复合水泥砂浆(MWCNTs/CM)的电阻和压阻效应的影响, 并与素水泥砂浆(CM)进行对比。结果表明: 在试件湿度较大时, 烘干和吸湿对 MWCNTs/CM 和 CM 电阻的影响较小, 而当试件湿度较低时(第三次烘干及第一次吸湿后, 湿度变化比低于 1% 时), 电阻随着湿度的降低突然增加, 并且湿度变化对 CM 电阻的影响程度显著高于 MWCNTs/CM。同样, 当试件湿度较大时, 烘干和吸湿对 MWCNTs/CM 和 CM 压阻效应的影响较小, 当试件湿度较低时(在第三次烘干后), CM 和 MWCNTs/CM 的压阻效应显著增强, 并且湿度变化对 CM 压阻效应的影响显著高于 MWCNTs/CM。研究还表明, 在湿度变化量大致相同时, 吸湿过程中 CM 和 MWCNTs/CM 达到渗流阈值附近时压阻效应高于烘干过程。最后, 初步探讨了 MWCNTs/CM 压阻效应随湿度变化的作用机理, 给出了 MWCNTs/CM 压阻效应随湿度变化的等效电路模型。

关键词 多壁碳纳米管 砂浆 压阻效应 干湿变化 等效电路模型

中图分类号: TQ127.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.005

Influence of Dry/Wet State Variation on Piezoresistivity of Multi-walled Carbon Nanotube Reinforced Cement Mortar

WANG Yanfeng, ZHAO Xiaohua, LI Gengying

(Department of Civil Engineering, Shantou University, Shantou 515063)

Abstract The influence of water content variation on the resistance and piezoresistivity of multi-wall carbon nanotube reinforced mortar was investigated by means of four times drying and three times wetting experiments. The results were compared with the cement mortar. It showed small impact on resistance and piezoresistivity of specimen with more water content. With decreasing water content, the change of resistance became significant, especially for the cement mortar. The magnitude of the piezoresistivity of composites became large. The piezoresistivity of CM was more sensitive to the change of water than MWCNTs/CM in this case. Moreover, the magnitude of piezoresistivity near the percolation during the wetting process was higher than the drying process. Finally, the mechanisms of piezoresistivity change of MWCNTs/CM were analyzed during the process. The equivalent circuits were obtained to explain the change of conductive network.

Key words multi-walled carbon nanotubes, mortar, piezoresistivity, dry/wet state variation, equivalent circuit model

0 引言

混凝土结构是目前最常用的一种建筑结构形式, 其安全性至关重要, 一旦破坏会造成巨大的经济损失和人员伤亡, 因此, 对其进行实时监测是结构健康监测的一个研究热点。近年来, 碳增强水泥基材料的研究为混凝土结构健康监测提供了新的思路和途径。Chung^[1-2]首先研究了碳纤维复合水泥基材料(CFRC)的压阻特性, 并探讨了 CFRC 用于检测水泥基材料内部损伤的可行性。李慧等^[3-4]讨论了碳黑复合水泥基材料的压阻特性及其影响因素, 并研究了碳黑复合水泥砂浆传感元件在机敏梁结构中的应用。碳纳米管由于具有优良的电导性能和力学性能引起了学者的广泛关注^[5-8]。李庚英等^[9]研究了碳纳米管复合水泥基材料的自感知特性。韩宝国等^[10-11]探讨了碳纳米管复合水泥基材料压阻特性用于交通监测系统可行性, 他们还进一步研究了不同水灰

比对碳纳米复合水泥基材料压阻特性的影响, 指出较低的水灰比可以提高碳纳米管复合水泥基体的压阻特性。Konsta-Gdoutos 等^[12]研究了碳纳米管与碳纤维复合水泥基材料的压阻特性, 结果表明, 单轴受压时, 复合水泥基材料具有良好的压阻特性。

然而, 由于水泥基材料本身的亲水性和非匀质特性, 其机敏性受环境条件(与应力和应变无关)的影响显著, 尤其是湿度的变化对碳增强水泥基材料的压阻效应有着显著影响^[11-13], 有必要进行系统研究。本工作通过干燥、吸湿试验模拟环境湿度的变化, 分析了湿度变化对多壁碳纳米管复合水泥砂浆(Multi-walled carbon nanotubes/Cement mortar, MWCNTs/CM)压阻效应的影响, 并与素水泥砂浆(Cement mortar, CM)进行了对比, 结合 MWCNTs/CM 材料的内部结构特征, 给出了 MWCNTs/CM 压阻效应的变化机理, 得到了不同湿度变化状态下其压阻效应变化的等效电路模型。

* 广东省高等教育重点实验室基金(2013CXZDA017); 国家自然科学基金(51378303)

王燕锋: 男, 1979 年生, 博士研究生, 主要研究方向为水泥基复合材料及智能材料与结构 E-mail: 13534910418@163.com

1 实验

1.1 实验材料

多壁碳纳米管由中国科学院成都有机化学所提供,其物理性能如表 1 所示。水泥为汕头市塔牌 42.5 普通硅酸盐水泥,砂子为厦门艾斯标准砂。分散剂为聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl pyrrolidone,PVP),由汕头西陇化工股份有限公司提供。

表 1 多壁碳纳米管的物理性质
Table 1 The physical properties of MWCNTs

OD/nm	Length/ μm	Purity/%	SSA/(m^2/g)	EC/(S/cm)
20—30	10—30	>90	110	100

1.2 试件制作

试件的配合比见表 2,试件制作的流程同文献[9]。不锈钢电极网片尺寸为 50 mm×10 mm×2 mm,试件尺寸如图 1 所示,常温养护 24 h 后拆模,然后放入标准养护箱养护 28 天。

表 2 CM 和 MWCNTs/CM 的配合比
Table 2 Mix proportions of CM and MWCNTs/CM

Mixes	Cement g	Water g	Sand g	MWCNTs g	PVP g
CM	1	0.4	1.5	0	0.15%
MWCNTs/CM	1	0.4	1.5	0.50%	0.15%

1.3 实验过程

养护至 28 天后,在被测试件的两侧面中轴线上对称贴上应变片并焊接好测试电线接头,电阻测量采用安捷伦 34401A,方法为四电极测试法。每次测试时先通电 30 min,待试件极化处于相对平稳状态时开始测试。应变采集系统采用动静态应变采集仪。加载装置是电子万能试验机,加载及测试系统详见文献[9]。

被测试件在龄期为 28 天时首先进行电阻测试,然后进行第一次压阻效应测试。试验后,将被测试件放入温度为 50 ℃、相对湿度为 25%的烘箱内,连续烘干 24 h;取出被测试

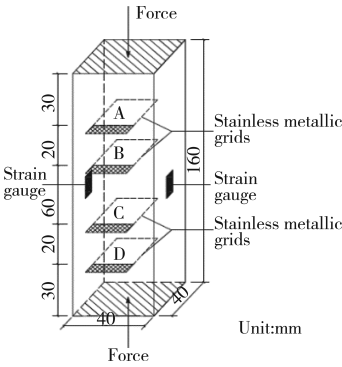


图 1 被测试件及电极分布示意图
Fig. 1 Schematic representation of the specimen and the place of the probes

件,晾至室温后测试被测构件的质量,之后进行第二次压阻测试;如此循环测试四次。第五次压阻测试后,将被测试件放入相对湿度为 99%、温度为 20 ℃的标准养护箱内,连续吸湿一周,然后取出被测试件晾干 12 h,测其质量,并进行压阻试验测试,反复进行三次,该测试流程见图 2。烘干和吸湿过程中的质量变化如表 3 所示(本工作中每组构件有三块,其变化规律接近,因此用其中有代表性的试件 B 来进行电阻及压阻效应变化分析)。

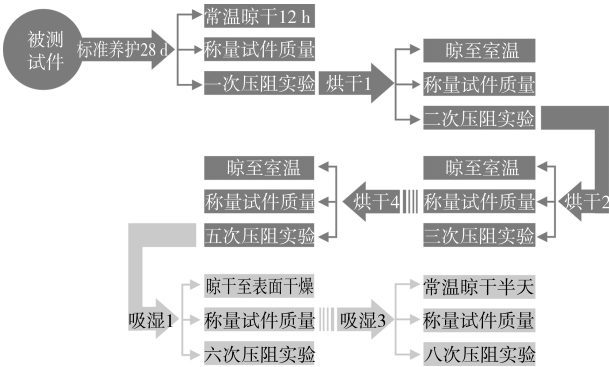


图 2 被测试件烘干及吸湿流程
Fig. 2 The flow chart of the drying/wetting process of the specimen

表 3 CM 和 MWCNTs/CM 试件烘干、吸湿过程中的质量及质量变化率
Table 3 The mass and the change of the mass of CM and MWCNTs/CM during the drying/wetting process

M_i	CMA		CMB		CMC		MWCNTs/CMA		MWCNTs/CMB		MWCNTs/CMC	
	Mass/g	$\Delta M/\%$	Mass/g	$\Delta M/\%$	Mass/g	$\Delta M/\%$	Mass/g	$\Delta M/\%$	Mass/g	$\Delta M/\%$	Mass/g	$\Delta M/\%$
M_0	576.21	0	579.16	0	573.79	0	578.39	0	584.34	0	581.365	0
M_1	566.32	-1.7	570.47	-1.5	564.44	-1.6	569.52	-1.5	575.29	-1.5	572.405	-1.5
M_2	562.55	-2.4	566.78	-2.1	561.01	-2.2	565.81	-2.2	571.77	-2.2	568.79	-2.2
M_3	558.28	-3.1	561.12	-3.1	555.57	-3.2	560.95	-3	566.37	-3.1	563.66	-3.1
M_4	557.56	-3.3	560.36	-3.2	554.57	-3.3	560.45	-3.1	564.92	-3.3	562.685	-3.2
M_5	565.44	-1.9	568.01	-1.9	562.77	-1.9	568.42	-1.7	573.03	-1.9	570.725	-1.8
M_6	567.94	-1.4	571.11	-1.4	566.23	-1.3	571.14	-1.3	575.66	-1.5	573.4	-1.4
M_7	572.93	-0.6	575.76	-0.6	570.33	-0.6	575.36	-0.5	580.98	-0.6	578.17	-0.6

2 结果与讨论

2.1 湿度变化对电阻的影响

图 3 是湿度变化过程中 CM 和 MWCNTs/CM 的电阻

变化曲线。结合表 3 可以看出,湿度变化对 CM 的影响显著高于 MWCNTs/CM,在烘干过程中,当 CM 的质量减少 1.5%、2.1%、3.1% 和 3.2% 时,其电阻分别提高了 3.5 倍、9.3 倍、55.3 倍和 124.7 倍;当 MWCNTs/CM 的质量减少

1.5%、2.2%、3.1% 和 3.3% 时,其电阻分别只提高了 2.7 倍、6.8 倍、32.5 倍和 113.8 倍,均低于 CM。而在吸湿过程中,当 CM 的质量损失从 3.2% 降低到 1.9% 时,其电阻从 603 500 Ω 降低到 104 650 Ω ,降低了近 500 000 Ω ;当 MWCNTs/CM 的质量损失从 3.3% 降低到 1.9% 时,其电阻从 455 000 Ω 降低到 126 040 Ω ,仅降低了 330 000 Ω 左右,约为 CM 的 66%。这一测试结果表明 CM 的导电性对湿度尤为敏感,这主要归因于 CM 和 MWCNTs/CM 的导电机理有所不同。对 CM 而言,其导电性源于孔隙溶液的离子电导^[9-10]。在接近绝干状态下,砂浆中不存在可以运移的离子,电阻非常大,如本工作中 CM 烘干 4 次后,其电阻高达 603 500 Ω (第四次烘干时,后 6 h 内被测试件的质量变化接近于零,近似认为处于绝对干燥状态)。随着吸湿试验的进行,CM 孔隙溶液中自由移动的离子增多,电阻降低。而 MWCNTs/CM 的导电性不仅与孔隙溶液的离子电导有关,还与多壁碳纳米管的含量及分布状态有关。在湿度较大时,MWCNTs/CM 与 CM 一样,主要是离子电导起主要作用,因而二者电阻基本相同。在干燥状态下,MWCNTs/CM 中由于存在碳纳米管的电子电导及搭接电导的作用,其电阻增加幅度远低于 CM,因此,MWCNTs/CM 电阻受湿度的影响低于 CM。

从图 3 中还可以看出,湿度对 CM 和 MWCNTs/CM 电阻的影响存在突变点,当被测试件的质量损失不超过 2.0% 时(烘干 2 次后或吸湿 2 次前),电阻随湿度的变化较小,而当质量损失超过 2.0% 后,电阻随着湿度的增加而迅速增加。这一现象符合渗流原理,即当试样中的湿度低于一定程度时,试样中离子运移的路径未形成,因而电阻随湿度的增加迅速提高。当湿度增大至一定程度(即渗流阈值)时,再增加湿度,电阻减小的趋势减弱。

2.2 烘干对 CM 和 MWCNTs/CM 压阻效应的影响

图 4—图 6 为 CM 和 MWCNTs/CM 四次烘干过程中的

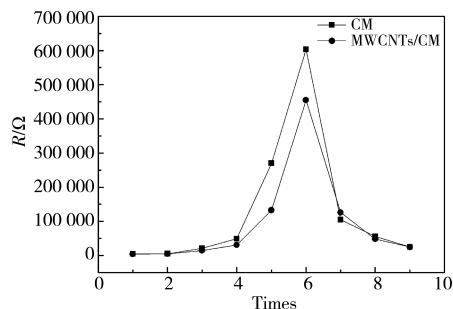


图 3 CM 和 MWCNTs/CM 在烘干与吸湿试验过程中电阻的变化测试结果

Fig. 3 The results of the change of the resistance of CM and MWCNTs/CM during the drying and wetting process

压阻效应测试结果,从图中可见,烘干前,CM 和 MWCNTs/CM 的压阻效应基本相同。在第二次烘干后,CM 和 MWCNTs/CM 的压阻效应最大幅值为 3.3%~5.5%,与 28 天测试时相似,故略去。在第三次烘干后,CM 和 MWCNTs/CM 的压阻效应突然增加,幅度分别达 18% 和 14%,且压阻曲线变化的可逆性较第一次压阻测试时好。在第四次烘干后,CM 的压阻效应最大幅值恢复到 4% 左右,而 MWCNTs/CM 的压阻效应为 7% 左右。这说明压阻曲线变化稳定,可逆性良好。

2.3 吸湿对 CM 和 MWCNTs/CM 压阻效应的影响

图 7—图 9 为 CM 和 MWCNTs/CM 三次吸湿过程中的压阻效应测试结果。可以看出,第一次吸湿后,CM 和 MWCNTs/CM 的压阻效应低于 1%,并且 MWCNTs/CM 的压阻效应低于 CM。而第二次吸湿后 CM 和 MWCNTs/CM 的压阻效应显著增加,分别为 20% 和 25% 左右。第三次吸湿后 CM 和 MWCNTs/CM 的压阻效应分别为 25% 和 10% 左右,说明多壁碳纳米管的加入使得 MWCNTs/CM 的渗流阈值比 CM 低。

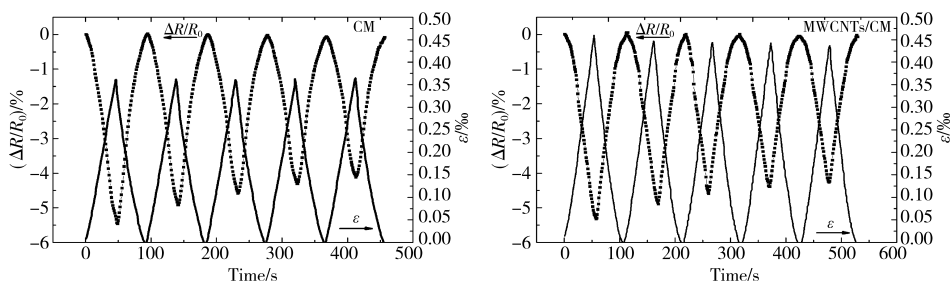


图 4 CM 及 MWCNTs/CM 28 天时的压阻曲线

Fig. 4 The piezoresistivity of CM and MWCNTs/CM at the age of 28 d

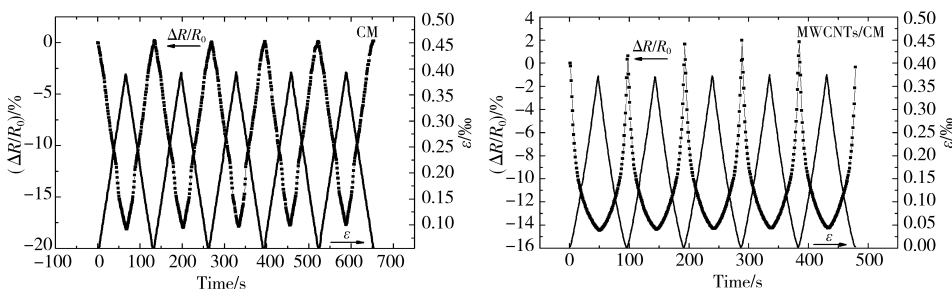


图 5 CM 及 MWCNTs/CM 第三次烘干后的压阻曲线

Fig. 5 The piezoresistivity of CM and MWCNTs/CM after the third time drying

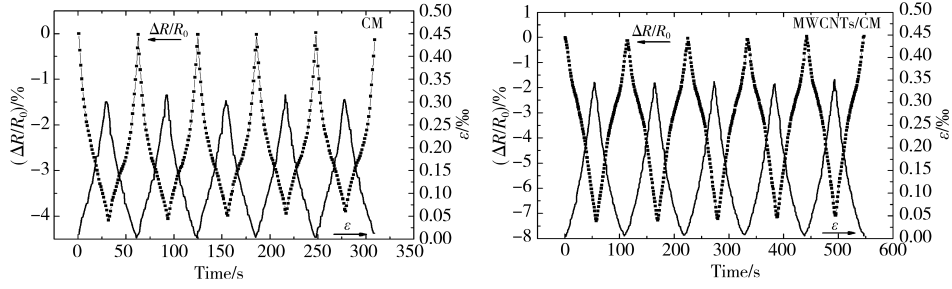


图6 CM及MWCNTs/CM第四次烘干后的压阻曲线

Fig. 6 The piezoresistivity of CM and MWCNTs/CM after the fourth time drying

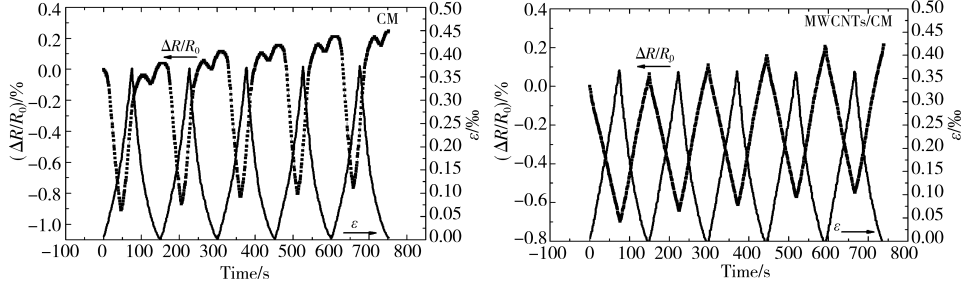


图7 CM及MWCNTs/CM第一次吸湿后的压阻曲线

Fig. 7 The piezoresistivity of CM and MWCNTs/CM after the first time wetting

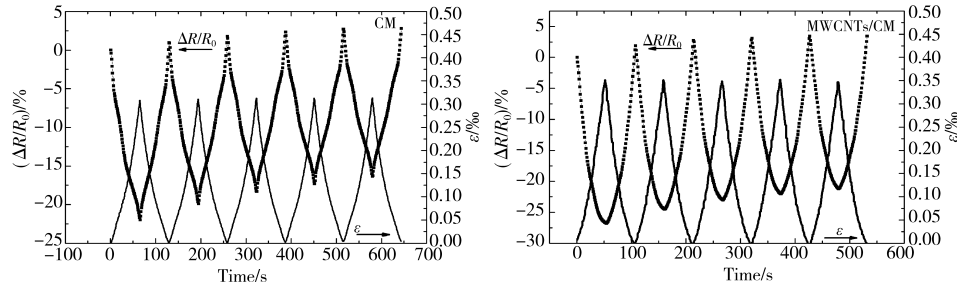


图8 CM及MWCNTs/CM第二次吸湿后的压阻曲线

Fig. 8 The piezoresistivity of CM and MWCNTs/CM after the second time wetting

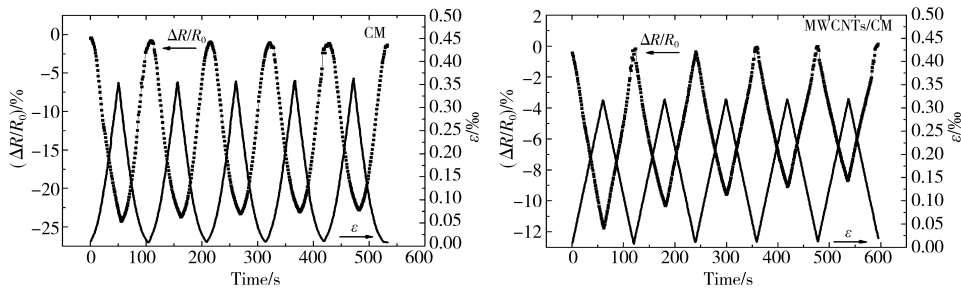


图9 CM及MWCNTs/CM第三次吸湿后的压阻曲线

Fig. 9 The piezoresistivity of CM and MWCNTs/CM after the third time wetting

2.4 机理分析

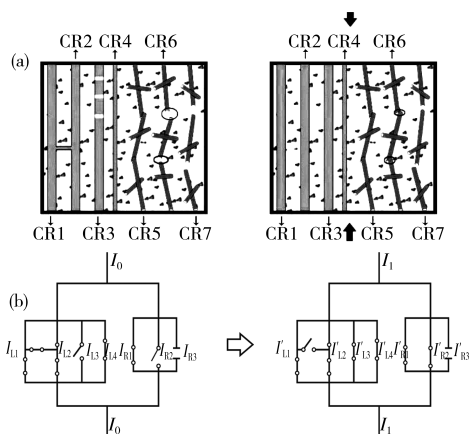
从图4—图9可知,湿度对CM和MWCNTs/CM电阻和压阻效应的影响在烘干过程中存在三个阶段:(1)电阻和压阻效应平稳阶段(质量损失不超过2%时);(2)电阻和压阻效应突变阶段;(3)电阻和压阻效应平稳阶段。

根据水泥基材料毛细孔结构的特点^[13-16],MWCNTs/CM内部的电导网络可以近似认为由以下部分组成:(1)粗毛细管内毛细水构成的电导通道,见图10(a)中CR1、CR2。粗毛细管往往通过细毛细管或者凝胶孔连在一起,因此,CR1与CR2之间用水平的细毛细管道相连。(2)独立的粗毛细管,见图10(a)中CR3。(3)独立的细毛细管道或者相互连通

的凝胶孔,见图10(a)中CR4。(4)水泥基体内相互搭接的多壁碳纳米管,见图10(a)中CR5。(5)毛细孔内距离接近的多壁碳纳米管,见图10(a)中CR6。(6)水泥基体内被水泥基体包裹的多壁碳纳米管,见图10(a)中CR7。上述七个通道共同构成MWCNTs/CM的电导网络。CM内的电导网络由CR1、CR2、CR3、CR4构成。通过粗毛细管的电流分别记为 I_{L1} 、 I_{L2} 、 I_{L3} ,通过细凝胶管的电流记为 I_{L4} ,通过右侧支路多壁碳纳米管的电流分别记为 I_{R1} 、 I_{R2} 、 I_{R3} 。未连通的电路用开关断开表示,在力作用后,电路连通用开关闭合表示。加载前,通过试件的总电流用 I_0 表示,加载后,通过试件的总电流用 I_1 表示。

随着烘干的进行,毛细水挥发^[16-17],粗毛细孔内的毛细水先挥发,细毛细水及凝胶水滞后。整个挥发过程中毛细水由充满毛细孔变为半充满、再变为在粗毛细孔壁内形成薄薄的水膜、直至完全干燥等几个阶段组成。

第一阶段,CM 和 MWCNTs/CM 的含水量高,水泥基体内离子电导占主导作用。单轴受压时,CM 内部原来断续的电导通路被压缩,毛细水在水泥基体内重新分布,可能形成新电导通路。同时多壁碳纳米管之间的距离减小,电阻减小,对应于图 10(b)中 CR3 和 CR6 支路由断开变为闭合,电阻减小,电流 I_{L1} 、 I_{R2} 增加,呈现正压阻效应^[13]。由于多壁碳纳米管的掺入量较低,此阶段 CM 和 MWCNTs/CM 中离子电导占优,因此,可以忽略多壁碳纳米管引起的电导变化,MWCNTs/CM 和 CM 的压阻效应近似。



细管内凝集;而脱附时,粗毛细管内毛细水先挥发,之后细毛细水开始挥发。因此,在湿度变化量相同的情况下,吸湿与烘干后,水泥基材料内毛细水构成的电导网络分布具有明显的差异,在应变作用下,压阻效应不同。在试验测试的整个过程中,极化现象始终存在,它使得测量电阻平稳增加或者减小,相对于外力的影响,极化对被测试件压阻变化的影响非常小,可以忽略。

3 结论

(1)在湿度变化相同的条件下,MWCNTs/CM 的电阻变化率小于同水灰比的 CM。

(2)在烘干和吸湿试验的过程中,CM 和 MWCNTs/CM 的电阻随着湿度的减小而增大,随着湿度的增大而减小,在这两个过程中电阻变化不可逆。当试件的湿度较大时,烘干后被测试件的压阻效应变化不大,但继续烘干至接近其渗流阈值时,压阻效应明显增加;而后烘干至接近绝对干燥状态时,压阻效应减小。吸湿过程中,CM 和 MWCNTs/CM 的压阻效应初始较小,吸湿至毛细水接近渗流阈值附近明显增大,而后减小。

(3)在烘干和吸湿试验的过程中,多壁碳纳米管的加入改变了水泥基体内离子电导的渗流阈值,在吸湿过程中,MWCNTs/CM 先于 CM 达到渗流阈值附近,且二者压阻效应的幅值高于烘干过程中渗流阈值附近对应的压阻效应幅值。

(4)MWCNTs/CM 和 CM 压阻效应的变化机理可以用并联电路来近似表示。

参考文献

- Wen S H, Chung D D L. Damage monitoring of cement paste by electrical resistance measurement [J]. Cem Concr Res, 2000, 30:1979.
- Wen S H, Chung D D L. Partial replacement of carbon fiber by carbon black in multifunctional cement-matrix composites [J]. Carbon, 2007, 45(3):505.
- Xiao H G, Li H, Ou J P. Modeling of piezoresistivity of carbon black filled cement-based composites under multi-axial strain[J]. Sens Actuat A: Phys, 2010, 160:87.
- Xiao H G, Li H, Ou J P. Strain sensing properties of cement-based sensors embedded at various stress zones in a bending concrete beam [J]. Sens Actuat A: Phys, 2011, 167:581.
- Geng S N, Wang P, Ding T H. Properties of multi-walled carbon nanotube/silicone rubber composite pressure-sensitive elements[J]. J Tsinghua University, 2012(8):1081(in Chinese).
耿胜男,王鹏,丁天怀. 多壁碳纳米管/硅橡胶复合材料压敏元件特性[J]. 清华大学学报, 2012(8):1081.
- Liu J H, Wu S Q, He C X, et al. Structure property and application of carbon nanotubes and carbon microtubes [J]. J Shenzhen University Science and Engineering, 2013, 30(1):1(in Chinese).
刘剑洪,吴双泉,何传新,等. 碳纳米管和碳微米管的结构、性质及其应用[J]. 深圳大学学报理工版, 2013, 30(1):1.
- Yao W, Zuo J Q, Wu K R. Microstructure and thermoelectric properties of carbon nanotube-carbon fiber/cement composites[J]. J Funct Mater, 2013, 44(13):1924(in Chinese).
姚武,左俊卿,吴科如. 碳纳米管-碳纤维/水泥基材料微观结构和热电性能[J]. 功能材料, 2013, 44(13):1924.
- Liu Q L, Sun W, Ma Z X, et al. Effect of carbon nanotube on mechanical and 2D-3D microstructure properties of cement mortars with silica fume [J]. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(10):1266(in Chinese).
刘巧玲,孙伟,马正先,等. 碳纳米管对硅灰/水泥砂浆力学和 2D-3D 微结构性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(10):1266.
- Li G Y, Wang P M, Zhao X H. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites[J]. Cem Concr Compos, 2007, 29:377.
- Han B, Yu X, Kwon E. A self-sensing carbon nanotube/cement composites for traffic monitoring [J]. Nanotechnology, 2009, 18:445.
- Han B, Yu X, Ou J P. Effect of water content on the piezoresistivity of MWNT/cement composites[J]. J Mater Sci, 2010, 45:3714.
- Konsta-Gdoutos M S, Aza C A. Self sensing carbon nanotube (CNT) and nanofiber (CNF) cementitious composites for real time damage assessment in smart structures[J]. Cem Concr Compos, 2014, 53:162.
- Zhao X H, Li G B, Wang Y L, et al. Piezoresistivity of carbon fiber reinforced cement-matrix composites[J]. Acta Mater Compos Sin, 2011, 28(5):214(in Chinese).
赵晓华,李国宝,王玉林,等. 碳纤维增强水泥基复合材料的压阻效应[J]. 复合材料学报, 2011, 28(5):214.
- Li Gengying. Mechanical properties and smart properties of carbon nanotube cement based materials[D]. Shanghai: Tongji University, 2007(in Chinese).
李庚英. 碳纳米管水泥基材料的力学性能及机敏性能[D]. 上海: 同济大学, 2007.
- Xu S L, Liu J T, Li Q H. Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste [J]. Constr Building Mater, 2015, 76:16.
- Rajabipour F, Weiss J. Electrical conductivity of drying cement paste[J]. Mater Struct, 2007, 40:1143.
- Philippi P C, Souza H A. Modeling moisture distribution and isothermal transfer in a heterogeneous porous material [J]. Int J Flow, 1995, 21(4):667.

(责任编辑 杨霞)

弱碱环境下硅灰复合硅酸盐胶凝材料体系硫酸盐侵蚀产物*

李 燕, 杨旭光, 孙道胜, 王爱国, 刘开伟

(安徽建筑大学材料与化学工程学院, 合肥 230601)

摘要 研究了硅灰替代量(质量分数)为 0%、5%、10% 的复合硅酸盐胶凝体系浸泡在弱碱环境下, 10% (质量分数) Na_2SO_4 溶液中侵蚀 210 d 时的侵蚀产物和含量。利用 XRD、SEM、EDS 对侵蚀产物进行了表征, 通过 K 值法定量计算了硅灰复合硅酸盐胶凝体系中石膏的含量, 通过分光光度法对硅灰复合硅酸盐胶凝体系中自由硫酸根离子以及总硫酸根离子含量进行了测定。结果表明, 在弱碱环境下, 10% Na_2SO_4 溶液中硅灰复合硅酸盐胶凝体系的主要侵蚀产物是石膏和钙矾石, 侵蚀产物的形成引起膨胀开裂, 且随硅灰掺量的增加, 硅灰复合硅酸盐胶凝体系中的自由硫酸根离子及总硫酸根离子含量和侵蚀产物明显减少, 膨胀率也随硅灰掺量的增加而减小, 硅灰对复合硅酸盐胶凝体系的膨胀有一定的改善作用。

关键词 弱碱 硫酸钠 硅酸盐水泥 硅灰 侵蚀产物

中图分类号: TB321 **文献标识码**: A **DOI**: 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.006

Sulfate Attack Product of Composite Silicate Cementing System with Silica Fume in Weak Alkaline

LI Yan, YANG Xuguang, SUN Daosheng, WANG Aiguo, LIU Kaiwei

(College of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601)

Abstract The composite silicate cementing systems with 0%, 5% and 10% (mass fraction) cement replacement ratio by silica fume were immersed in 10% (mass fraction) sodium sulfate and weak alkaline solution for 210 d, the attack products and contents were studied. The attack products were characterized by XRD, SEM and EDS. The contents of gypsum in composite silicate cementing system with silica fume were calculated by using K value, the contents of free and total sulfate ion in composite silicate cementing system with silica fume were determined by spectrophotometry. The results show that the main attack products of composite silicate cementing system with silica fume are gypsum and ettringite in 10% sodium sulfate and weak alkaline solution, and the formation of attack products causes the specimen to expand and crack. The contents of free and total sulfate ion and the attack product in composite silicate cementing system with silica fume obviously decrease, and the expansion rates decrease with the increase of silica fume. Silica fume has a certain improvement effect on the expansion of composite silicate cementing system with silica fume.

Key words weak alkaline, sodium sulfate, Portland cement, silica fume, attack product

0 引言

硫酸盐侵蚀是导致混凝土破坏的主要因素之一, 尤其是我国西部属于重盐渍土地区, 硫酸盐侵蚀是一种非常严重和常见的现象^[1-2]。硫酸盐侵蚀主要是硫酸盐环境中的侵蚀性离子依靠渗透、扩散和毛细作用进入混凝土内部, 与水泥石中一些组分发生化学反应形成侵蚀产物使混凝土结构遭受破坏。一般硫酸盐类侵蚀中, 侵蚀产物钙矾石晶体的形成会引起膨胀, 使混凝土在膨胀应力下剥落开裂^[3]。石膏晶体形成时侵蚀试件不会产生粗大裂纹, 但会发生遍体遗散^[3], 也有人认为会发生体积增大而引起混凝土膨胀破坏^[4]。当溶液中存在 Mg^{2+} 时, 混凝土中 C-S-H 置换成 C-M-H, 使混凝土只能产生微小的膨胀, 更多地表现为强度、刚度和粘结力的降低^[3]。碳硫硅酸钙晶体使混凝土中的 C-S-H 凝胶转变成一种灰白色、无胶凝能力的烂泥状物质, 从而导致混凝土

强度大幅度降低甚至完全丧失^[5]。可见, 硫酸盐侵蚀过程中形成的侵蚀产物不同, 破坏形式就不同, 破坏机理也不同, 关于这方面的研究较多, 但目前的研究多集中于强碱 ($\text{pH} \geq 12.6$) 环境下, 在弱碱环境下尤其是石膏型硫酸盐侵蚀复合胶凝体系的研究较少, 而当前越来越多的混凝土结构处于含有硫酸根离子的江河、湖泊、盐碱地和海洋等弱碱环境中^[6], 所以本工作针对弱碱环境下的硫酸盐侵蚀, 研究了弱碱 ($\text{pH}=8$) 环境下硫酸钠溶液侵蚀硅灰复合硅酸盐胶凝材料体系的硫酸盐侵蚀产物, 计算了石膏和 SO_4^{2-} 的含量并进行了相关分析, 以期对弱碱环境下石膏型硫酸盐侵蚀水泥基材料的侵蚀机理研究提供依据。

1 实验

1.1 实验原料和仪器

实验用水泥为江苏南京小野田水泥厂生产的 P·II 52.5

* 国家自然科学基金(51578004; 51778003; 51608004); 安徽省高校自然科学基金(KJ2016A818)

李燕: 女, 1964 年生, 博士, 教授, 研究方向为水泥基材料 E-mail: lyc171805@163.com 孙道胜: 通讯作者, 男, 1963 年生, 博士, 教授, 研究方向为水泥基材料 E-mail: sundaosheng@163.com

水泥。硅灰产自 ELKEM 国际贸易有限公司。浸泡液用硫酸钠为国药工业纯试剂、硝酸为国药分析纯试剂,分光光度法测硫酸根离子含量用的氯化钡、盐酸和 PVA 也均为国药分析纯试剂,K 值法用 Al_2O_3 为国药光谱纯试剂。水泥及硅灰的化学组成见表 1。

表 1 实验用水泥和硅灰的化学组成(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of cement and silica fume(wt%)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
Cement	19.99	4.79	3.16	63.18
Silica fume	92	0.3	0.8	0.4

	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O
Cement	1.21	2.38	—	—
Silica fume	0.3	—	0.9	0.3

实验所用主要仪器有: X 射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE),紫外可见分光光度计(UV-5500PC),场发射扫描电子显微镜(JSM-7500F)。

1.2 试件制备及侵蚀

硅灰复合硅酸盐胶凝体系配合比见表 2,按配比拌制后,浇入 20 mm × 20 mm × 80 mm、25 mm × 25 mm × 280 mm (用于测量膨胀率)的模具中,脱模水养 28 d 后浸泡在质量分数为 10% 的硫酸钠溶液中,浸泡箱用塑料薄膜密封。

表 2 硅灰复合硅酸盐胶凝体系配合比

Table 2 Mix proportion of composite silicate cementing system with silica fume

Sample	Cement/wt%	Silica fume/wt%	W/C
C100	100	0	0.4
C95	95	5	0.4
C90	90	10	0.4

试件编号为 C100(纯硅酸盐胶凝体系)、C95(95% 的水泥掺入 5% 硅灰的复合硅酸盐胶凝体系)、C90(90% 的水泥掺入 10% 硅灰的复合硅酸盐胶凝体系)。溶液每天用 HNO_3 调节 pH=8 以中和试件析出的碱,参考国标 GB/T 749-2008 《水泥抗硫酸盐侵蚀实验方法》对试件的长度进行测量,以表征其膨胀率。对侵蚀 210 d 龄期的试件切下 4 mm 的一段用于物相、形貌、能谱及硫酸根离子含量的测定。

2 结果与讨论

2.1 弱碱下复合硅酸盐胶凝体系的物相分析

在 pH=8 的弱碱环境下,10% Na_2SO_4 溶液中浸泡 210 d,复合硅酸盐胶凝体系的 XRD 结果如图 1 所示。从图 1 可见,各胶凝体系均含有大量的氢氧化钙,这是因为水泥水化产物中主要为氢氧化钙晶体。通过与标准谱图对照,发现三个胶凝体系中均存在明显的石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)衍射峰,说明弱碱环境下硫酸盐侵蚀的主要产物中有石膏,另外未掺加硅灰和硅灰含量为 5% 的两个胶凝体系中发现有明显钙矾石的衍射峰,而硅灰含量为 10% 的复合硅酸盐胶凝体系中钙矾石的衍射峰强度较弱。此外,XRD 图中还有刚玉的衍射峰,这是因为对一定龄期试件切下的水泥石粉磨后掺入了 25% 的刚玉,用于 K 值法计算石膏的含量。

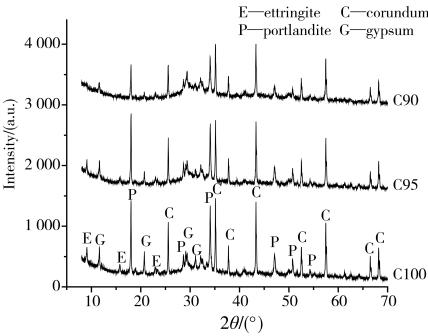


图 1 硅灰复合硅酸盐胶凝体系的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of composite silicate cementing system with silica fume

各胶凝体系浸泡在 Na_2SO_4 溶液过程中,溶液中的 Na_2SO_4 会通过扩散进入体系内部与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),其反应方程式见式(1)^[7]。



根据浓度积规则,当侵蚀溶液中的 SO_4^{2-} 和毛细孔中的 Ca^{2+} 浓度积大于或等于 CaSO_4 的浓度积时会有石膏结晶析出。因此,只有当溶液中的 SO_4^{2-} 浓度非常高时,石膏才会形成。据文献[8]报道,在 Na_2SO_4 侵蚀液中,低 SO_4^{2-} 浓度下($<1 \times 10^{-3}$),反应产物主要是钙矾石;而在高浓度下($>8 \times 10^{-3}$),主要产物是石膏;在中等程度浓度下($1 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3}$),钙矾石和石膏同时生成。另外,溶液 pH 值对水泥石中石膏的生成也有影响。席耀中^[9]认为当溶液的 pH 值为 12.5~12 时,钙矾石析出;当 pH 值为 11.6~10.6 时,二水石膏析出;而 pH 值低于 10.6 时,则钙矾石不再稳定而开始分解。本实验是在 pH=8 的弱碱环境下,硅酸盐胶凝体系浸泡在 10% Na_2SO_4 溶液中, SO_4^{2-} 浓度很大,该环境下钙矾石不稳定,石膏是稳定相,所以侵蚀产物中有石膏相,从硅酸盐胶凝体系的 SEM 图也可以发现石膏的存在,如图 2 所示。图 2 为各硅酸盐胶凝体系的 SEM 图和 EDS 图谱。

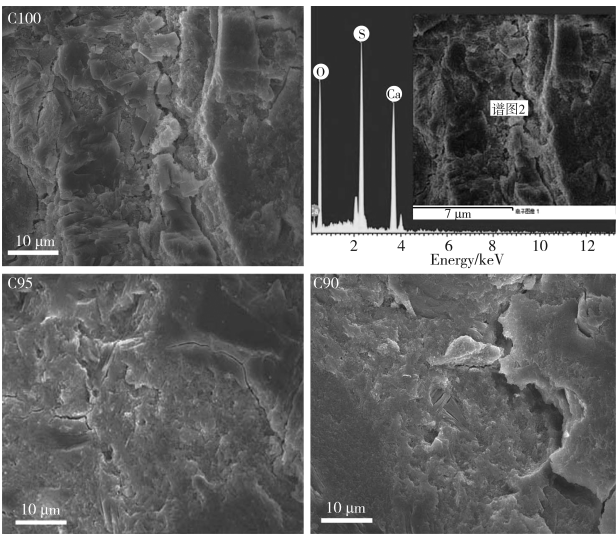


图 2 硅灰复合硅酸盐胶凝体系的 SEM 图和 EDS 谱

Fig. 2 SEM images and EDS pattern of composite silicate cementing system with silica fume

从 C100 胶凝体系的 SEM 图中可以看到明显的脉络,C100 的 EDS 图谱中显示侵蚀产物主要元素为 Ca、S、O,说

明侵蚀产物主要为石膏,即形成的是石膏脉络。从 C95 硅灰复合硅酸盐胶凝体系的 SEM 图中可以看到零星分布的石膏,并形成了微裂纹。从 C90 硅灰复合硅酸盐胶凝体系的 SEM 图中能看到较多絮状的凝胶,有板状石膏的存在,但未观察到石膏脉络。

胶凝体系中的钙矾石主要有两个来源,一个是胶凝体系水养护时生成的钙矾石相,另一个是浸泡过程中, Na_2SO_4 和水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成的石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)与一些水化产物如水化铝酸钙(C_4AH_{13})、单硫型硫铝酸钙($\text{C}_4\text{ASH}_{12}$)和未水化的铝酸三钙(C_3A)生成的次生钙矾石。次生钙矾石的反应方程式见式(2)^[7]。



规范规定抗硫酸盐水泥的 C_3A 含量应低于 5%,如果 C_3A 含量在 5%~8% 之间,则有可能引起硫酸钠侵蚀,如果 C_3A 含量大于 8%,则肯定发生侵蚀^[10]。由表 1 可知,本实验采用的水泥中 Al_2O_3 含量为 4.79%,即 C_3A 含量在 5%~8% 之间,硅灰中 Al_2O_3 含量仅为 0.3%。所以未掺加硅灰的 C100 胶凝体系有可能引起硫酸钠侵蚀,生成次生钙矾石,但在掺加硅灰的复合胶凝材料体系 C95 和 C90 中,随硅灰掺量的增加 C_3A 的含量降低,生成的次生钙矾石减少。考虑到本实验是在 $\text{pH}=8$ 的弱碱环境下,硅灰复合硅酸盐胶凝体系浸泡在 10% Na_2SO_4 溶液中, SO_4^{2-} 浓度很大,该环境下钙矾石不稳定^[9],所以 210 d 长龄期侵蚀硅灰复合硅酸盐胶凝体系中钙矾石含量较少,以石膏相为主。

2.2 侵蚀产物含量的测定

根据文献[11],采用分光光度法测定了浸泡 210 d 龄期试件中单位胶凝体系粉体中 SO_4^{2-} 的含量。

以吸光度为横坐标, SO_4^{2-} 的含量为纵坐标,得到的标准曲线见图 3。其中图 3 (a) 为水溶法标准曲线,图 3 (b) 为酸

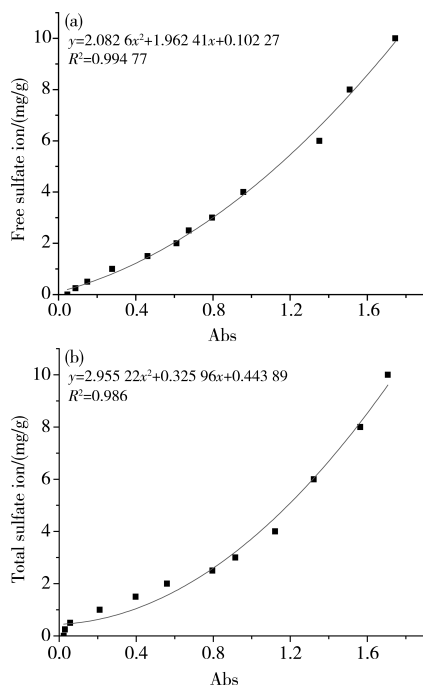


图 3 (a) 自由硫酸根标准曲线和(b)总硫酸根标准曲线
Fig. 3 Standard curve of (a) free SO_4^{2-} ion and
(b) total SO_4^{2-} ion

溶法标准曲线。在水溶中得到的是以离子状态存在的 SO_4^{2-} 的含量,在酸溶中得到的是以离子状态以及形成产物的 SO_4^{2-} 的含量。标准曲线经过拟合所得的方程为: $y = 2.0826x^2 + 1.96241x + 0.10227$ (水溶法), $y = 2.95522x^2 + 0.32596x + 0.44389$ (酸溶法)。

采用分光光度法测得胶凝体系中硫酸根离子的含量见表 3。从表 3 可以看出,在 $\text{pH}=8$ 的弱碱环境下,胶凝体系浸泡在 10% 的硫酸钠溶液中,浸泡试件表面 4 mm 范围内不管是自由硫酸根离子还是总硫酸根离子含量都随硅灰掺量的增加而减少。即实验条件下,浸泡试件表面 4 mm 范围内孔溶液中 SO_4^{2-} 的含量和生成的硫酸盐的含量均随硅灰掺量的增加而减少。其中硅灰掺量为 10% 的复合硅酸盐胶凝体系中总 SO_4^{2-} 含量仅为未掺硅灰胶凝体系的 47%。

表 3 硅灰复合硅酸盐胶凝体系中硫酸根离子的含量(mg/g)
Table 3 The sulfate ion content of composite silicate cementing system with silica fume(mg/g)

Sample	C100	C95	C90
Free sulfate	15.31	11.80	6.65
All sulfate	59.90	41.47	28.14

据文献[12]报道,硅酸盐水泥的主要水化产物是水化硅酸钙凝胶(C-S-H),钙硅比(C/S)在 1.5 左右,其碱度较高而聚合度较低,结构疏松多孔。硅灰掺入硅酸盐水泥中,不仅能直接与 CH 反应生成 C-S-H,而且在后期还能与碱度较高而聚合度较低的 C-S-H 反应,转变为聚合度较高而碱度较低的 C-S-H,且其结构密实。由于 C-S-H 形态的改变提高了密实度,从而减少了外界 SO_4^{2-} 的渗入。其次,硅灰独特的特性得益于其细度大、高度的无定形性质以及高的 SiO_2 含量。小的球状硅灰填充于水泥颗粒之间,使胶凝材料具有良好的级配,加水拌和后填充于水泥浆体的孔隙间,从微观尺度上增加了水泥石的密实度^[13]。有研究表明^[13],在含硅灰的水泥石中大孔体积降低,小孔增多,连通孔减少,由于硅灰能将大孔变为小孔,且互不连通,使有害孔转变为少害或无害孔,大大减少了 SO_4^{2-} 的侵入量。以上两个方面的原因导致孔溶液中自由 SO_4^{2-} 的含量随硅灰掺量的增加而减少,以及浸泡试件表面 4 mm 范围内生成的硫酸盐的含量随硅灰掺量的增加而减少,其中生成石膏的含量见表 4。表 4 是根据胶凝体系的 XRD 数据(图 2),利用 XRD 衍射中的 K 值法^[14-15]计算的各胶凝体系中石膏含量。

表 4 硅灰复合硅酸盐胶凝体系浸泡 210 d 时石膏的含量(质量分数/%)

Table 4 The gypsum content of composite silicate cementing system with silica fume after 210 d immersion(wt%)

Sample	C100	C95	C90
Gypsum content	3.957	3.300	2.550

从表 4 可以看出,不同硅灰掺量的胶凝体系中石膏的含量有明显差异,随着硅灰掺量的增多,石膏型侵蚀产物逐渐减少。

可见在 $\text{pH}=8$ 的弱碱环境下,硅灰复合硅酸盐胶凝体系

浸泡在 10% Na_2SO_4 溶液中的主要侵蚀产物为石膏,还有部分钙矾石,石膏和钙矾石结合了大量的结晶水,使固相体积增加,从而在水泥石中产生极大的膨胀应力,使结构开裂破坏,浸泡胶凝体系的外观形貌如图 4 所示。对弱碱环境下 10% 硫酸钠溶液侵蚀 210 d 的胶凝体系做了膨胀性测试, C100、C95、C90 胶凝体系的膨胀率分别为 0.212%、0.078%、0.068%。从膨胀率的数据可以看出,各胶凝体系均有不同程度的膨胀,但明显有膨胀的是未掺硅灰的胶凝体系,掺 5%、10% 硅灰的复合硅酸盐胶凝体系的膨胀率分别是未掺硅灰胶凝体系的 36%、32%。可见,硅灰的掺入能够有效降低其膨胀率,明显改善复合硅酸盐胶凝体系的膨胀性能。

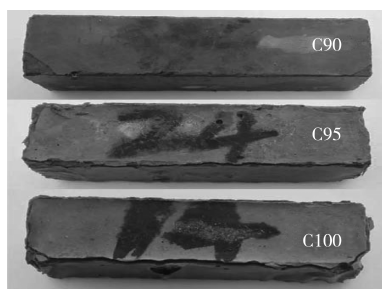


图 4 硅灰复合硅酸盐胶凝体系的外观图片

Fig. 4 The appearance of composite silicate cementing system with silica fume

3 结论

(1) pH 值维持在 8 左右的 10% Na_2SO_4 溶液侵蚀掺硅灰复合硅酸盐胶凝体系 210 d 的侵蚀产物主要是石膏,还有部分钙矾石。

(2) 在弱碱环境下,侵蚀胶凝体系中的石膏含量、自由硫酸根离子及总硫酸根离子含量均随硅灰掺量的增加而减少,其中硅灰掺量为 10% 的复合硅酸盐胶凝体系中石膏含量和总 SO_4^{2-} 含量分别是未掺硅灰胶凝体系的 64.4% 和 47.0%。

(3) 在弱碱环境下,侵蚀复合硅酸盐胶凝体系的膨胀率随硅灰掺量的增加而减少,其中掺 5%、10% 硅灰复合硅酸盐胶凝体系的膨胀率分别是未掺硅灰胶凝体系的 36%、32%,硅灰的掺入能够有效降低复合硅酸盐胶凝体系的膨胀率,明显改善其膨胀性能,其破坏程度也随硅灰的加入而有所降低。

参考文献

- 1 吴中伟,廉慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京:中国铁道出版社,1999.
- 2 Qiao Hongxia, He Zhongmao, Liu Cuilan. Dynamic elastic modulus and microstructure study of concrete in sulfate environment[J]. J Harbin Institute of Technology, 2008,34(4):452(in Chinese). 乔宏霞,何忠茂,刘翠兰. 硫酸盐环境混凝土动弹性模量及微观研究[J]. 哈尔滨工业大学学报,2008,34(4):452.
- 3 Jin Yannan, Zhou Shuangxi. Types and mechanism of concrete sulfate attack[J]. J East China Jiaotong University, 2006,23(5):4 (in Chinese). 金雁南,周双喜. 混凝土硫酸盐侵蚀的类型及作用机理[J]. 华东交

- 通大学学报,2006,23(5):4.
- 4 Tian B, Cohen M D. Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion? [J]. Cem Concr Res, 2000,30(1):117.
- 5 Wu Meng, Ji Yongsheng, Zhan Guangmei, et al. Mechanism study on red mud geopolymers to sulfate attack at low temperature[J]. Mater Rev: Res, 2016,30(9):112(in Chinese). 吴萌,姬永生,展光美,等. 低温环境下赤泥地聚合物抗硫酸盐侵蚀机理研究[J]. 材料导报:研究篇,2016,30(9):122.
- 6 Neville A. The confused world of sulfate attack on concrete[J]. Cem Concr Res, 2004,34(8):1275.
- 7 Omar S. Baghabra Al-Amoudi. Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments[J]. Cem Concr Compos, 2002,24:305.
- 8 Raphaël Tixier. Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulphate attack II: Comparison with experiments[J]. J Mater Civil Eng, 2003,15(4):314.
- 9 Xi Yaosheng. Recent progress in cement chemistry—Notes on the 9th international congress on the chemistry of cement[J]. J Chin Ceram Soc, 1993,21(6):577(in Chinese). 席耀生. 近年来水泥化学新进展——第九届国际水泥化学会议[J]. 硅酸盐学报,1993,21(6):577.
- 10 Liang Yongning, Yuan Yingshu. The effect of sulfate as an environmental factor on the concrete deterioration: Remarks on the present research[J]. Concrete, 2005(3):27(in Chinese). 梁咏宁,袁迎曙. 硫酸盐侵蚀环境因素对混凝土性能的影响——研究现状综述[J]. 混凝土,2005(3):27.
- 11 Zhang Shuyuan. Corrosion mechanism of concrete subjected to sulfate salt in complex environment[D]. Qingdao: Qingdao Technological University, 2014(in Chinese). 张淑媛. 复杂环境下混凝土硫酸盐侵蚀机理[D]. 青岛:青岛理工大学,2014.
- 12 Feng Lingyun. Influence of silica fume and water reducer on resistance to sulfate attack of cement[J]. J Southwest Jiaotong University, 1988,69(3):1(in Chinese). 凤凌云. 硅灰和减水剂对水泥耐硫酸盐腐蚀的影响[J]. 西南交通大学学报,1988,69(3):1.
- 13 Xiao Jia, Deng Dehua, Yuan Qiang, et al. Improvement effect of silica fume on the cement paste in sulfate attack[J]. J Southwest Petroleum Institute, 2006,28(3):103(in Chinese). 肖佳,邓德华,元强,等. 硅灰对水泥净浆抗硫酸盐侵蚀性能的改善作用[J]. 西南石油学院学报,2006,28(3):103.
- 14 Li Yuhua. Using K value method with X-ray in quantitative analysis of cement physical phases[J]. Cem Eng, 2001(3):34(in Chinese). 李玉华. 用 X 射线 K 值法定量分析水泥物相[J]. 水泥工程,2001(3):34.
- 15 Yuan Ke, Liao Libing, Wan Hongbo, et al. Quantitative analysis of cristobalite and α -quartz in bentonite by X-ray powder diffraction-comparison between external standard and K-value method[J]. J Chin Ceram Soc, 2011,39(2):377(in Chinese). 袁珂,廖立兵,万红波,等. 膨润土中方石英和 α -石英的定量相分析-X 射线衍射外标法和 K 值法的对比[J]. 硅酸盐学报,2011,39(2):377.

(责任编辑 汪禹汛)

低质高碳粉煤灰制备粉煤灰贝利特水泥及其特性研究*

杜超, 刘飞, 万媛媛, 龚泳帆, 方永浩

(河海大学力学与材料学院, 南京 211100)

摘要 利用含碳量高、火山灰活性较低的堆存粉煤灰为原料, 用水热合成-低温煅烧方法制备粉煤灰贝利特水泥, 研究了配合料 CaO 掺量与在 $97\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的蒸养时间、煅烧温度和煅烧时间对前驱物和粉煤灰贝利特水泥的组成及其基本物理力学性能的影响。结果表明: 在 $97\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 蒸养和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧, 粉煤灰中的莫来石和石英几乎不与 CaO 发生反应; $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧的粉煤灰贝利特水泥熟料中主要水硬性矿物为 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 和 C_{12}A_7 , 当煅烧温度达 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或更高时, 贝利特以活性较低的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 存在, 并且熟料中有水化活性很低的钙铝黄长石形成。CaO 掺量为 30% 的石灰-粉煤灰配合料在 $97\text{ }^{\circ}\text{C}$ 蒸养 10 h 后经 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 1 h, 制得 28 d 抗压强度达到 30.2 MPa 的粉煤灰贝利特水泥。粉煤灰贝利特水泥凝结快, 可用于快修工程, 但其需水量大, 硬化浆体结构相对疏松, 孔隙率较大。

关键词 粉煤灰 贝利特水泥 水热合成 低温煅烧

中图分类号: TQ172.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.007

Preparation of Fly Ash Belite Cement from High-carbon Low-quality Fly Ash and Its Properties

DU Chao, LIU Fei, WAN Yuanyuan, GONG Yongfan, FANG Yonghao

(College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100)

Abstract Stockpiled fly ash with high carbon-content and low reactivity was used to prepare belite cement by hydrothermal treatment followed by low temperature calcination. The effects of CaO content of starting mixture, hydrothermal treatment time at $97\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, calcination temperature and duration time on the composition of the precursor and clinker, and on the properties of the fly ash belite cement were investigated. The results show that the mullite and quartz in fly ash nearly do not take part in the reactions during hydrothermal treatment at $97\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ and calcination at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. The main hydraulic minerals in the belite cement clinker are $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ and C_{12}A_7 when the clinker was calcined at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, while $\beta\text{-C}_2\text{S}$ and gehlenite exist when the clinker was calcined at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ or higher temperature. Fly ash belite cement with the compressive strength as high as 30.2 MPa at 28 d was prepared from mixture with the CaO content of 30%, by hydrothermal treatment at $97\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10 h followed by calcination at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h. Fly ash belite cement is characterized by rapid setting, which makes it suitable for rush-repairing project, however, high water requirement which result in looser microstructure and higher porosity of the hardened cement paste.

Key words fly-ash, belite cement, hydrothermal synthesis, low temperature calcination

0 引言

目前我国粉煤灰的年排出量达 6 亿 t 以上, 其中一部分以干法排出而被应用于建筑和建材等行业, 但仍有一部分以湿法排出, 尚未被利用而大量堆积^[1], 历年来堆存的粉煤灰已超过 10 亿 t。由于以往煤粉的制备和燃烧技术比较落后, 早期堆存的粉煤灰的颗粒较粗、含碳量高、火山灰活性较低, 不能满足作为水泥混合材和混凝土优质掺合料的技术要求, 因此不能直接大量应用于水泥与混凝土中。堆存粉煤灰占用土地且污染环境, 亟待处置^[2-3]。近年来人们通过对粉煤灰进行超细粉磨来提高其反应活性, 以满足作为混凝土掺合料对粉煤灰细度和强度活性指数方面的要求^[4-7], 但超细粉磨不能降低粉煤灰含碳量, 而碳对水泥混凝土的强度与抗冻

性等具有显著的不利影响, 因此仍需继续寻求利用低质高碳含量堆存粉煤灰的有效途径。

粉煤灰贝利特水泥(FABC, 也称低温合成粉煤灰水泥)是以粉煤灰和石灰为原料制备的以贝利特和铝酸钙为主要水硬性矿物的一种胶凝材料。由于粉煤灰贝利特水泥的制备过程涉及在一定温度下的煅烧, 可以消除粉煤灰含碳量过高的影响, 较高的含碳量还可以在一定程度降低水泥熟料生产的热耗, 因此制备粉煤灰贝利特水泥可能是处置利用堆存高碳粉煤灰的一条有效途径。

20 世纪 70 年代末至 80 年代初, 南京化工学院闵盘荣等^[8]将石灰-粉煤灰-水的混合物通过轮碾混合、加压成块状, 经常压蒸汽水热处理得到含水化硅酸钙和水化铝酸钙等产物的前驱物, 再经 $700\sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的较低温度煅烧制得低

* 江苏省产学研联合创新基金(BY2014002-04); 国家自然科学基金国际合作项目(51461135001)

杜超: 男, 1992 年生, 硕士研究生, 研究方向为高性能水泥基材料 E-mail: 2274761416@qq.com 方永浩: 通讯作者, 男, 1956 年生, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事高性能水泥基材料及其耐久性研究 E-mail: fangyh@hhu.edu.cn

温合成粉煤灰水泥。按照当时的国家标准 GB175-77(即硬练法)检测,水泥胶砂试件 28 d 的抗折和抗压强度分别达到 7.3 MPa、37.3 MPa。由于该粉煤灰未经过粉磨而仅通过轮碾与石灰等混合,粉煤灰的粒度较粗,从而影响其与石灰的水热反应活性,使得水热合成的前驱物的水化硅酸钙和水化铝酸钙等产物含量较低,由此煅烧所得熟料的水硬性矿物含量也较低,影响了最终低温合成粉煤灰水泥的强度等性能。

目前人们多是通过水固质量比(w/s)为 5~10 的石灰-粉煤灰料浆在 200 ℃左右的压蒸条件下进行水热处理制得前驱物,再将前驱物在 750~950 ℃煅烧后制得粉煤灰贝利特水泥熟料^[9-17],文献[2]对相关研究报道做了比较全面的评述。然而高水固比料浆的干燥需消耗大量的热能,已有研究报道^[15-16]表明利用压蒸制得的前驱物也并非一定能制得性能更好的粉煤灰贝利特水泥,迄今制得的粉煤灰贝利特水泥净浆的 28 d 强度最高仅为 19.0 MPa,按欧盟标准 EN 196-1-2005 测得的标准胶砂试件的抗压强度也仅为 15.0 MPa。

本工作采用强度活性指数较低的低质高碳粉煤灰为原料,通过超细粉磨提高其反应活性,采用较低水固比的料块在 97 ℃±2 ℃的常压条件下水热合成前驱物制备粉煤灰贝利特水泥,优化粉煤灰贝利特水泥的组成和制备工艺,以期制得性能良好的粉煤灰贝利特水泥。

1 实验

1.1 原材料

实验所用粉煤灰取自河北省邢台兴泰电厂 3 号灰场,其化学组成见表 1,矿物组成主要为玻璃相和少量莫来石与石英(见图 1)。原灰的 45 μm 筛余为 31.72%,比表面积为 257.9 m²/kg,强度活性指数为 59.1%,经超细粉磨至 45 μm 筛余为 2.16%,强度活性指数为 71.2%。所用 CaO 和 CaSO₄·2H₂O 均为粉末状化学试剂,用中国水泥厂产 P·O 42.5 水泥(OPC)作对比。

表 1 粉煤灰的化学组成(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of fly ash(mass fraction/%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
49.21	29.46	4.36	2.26	0.80
SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ti ₂ O	LOI
0.18	0.39	1.21	1.21	10.28

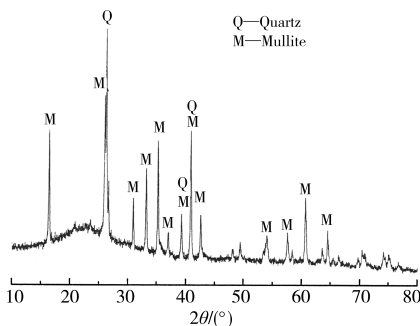


图 1 粉煤灰的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of fly ash

1.2 实验方法

1.2.1 前驱物制备

将粉煤灰和 CaO 按设定比例混合,用水泥胶砂搅拌机慢速搅拌 3 min,加水后快速搅拌 3 min。首次加水量按配料中石灰量的 60%加上粉煤灰量的 10%计,所得混合物用塑料薄膜覆盖后放置 30 min,使其中的 CaO 消解,然后加适量水搅拌,调整配合料湿度使其适于压制成型。将配合料在 10 MPa 的压力下压制 70.7 mm × 70.7 mm × 40 mm 的料块,在 97 ℃±2 ℃的蒸汽温度下养护不同时间得到前驱物,用热重法测定其未结合 Ca(OH)₂ 和 CaCO₃ 含量。

1.2.2 熟料烧成与水泥制备

将前驱物在高温炉中以 10 ℃/min 升温至 800~1 000 ℃,保温 1~1.5 h 后在空气中冷却,使温度在 20 min 内降到 200 ℃以下制得熟料,用甘油-酒精法测定熟料的游离氧化钙含量。将 93%的熟料与 7%的 CaSO₄·2H₂O 共同粉磨成 0.08 mm 筛余小于 2.0%的粉煤灰贝利特水泥。

1.2.3 水泥性能测定

水泥的安定性和凝结时间按 GB/T1346-2001《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》测定,胶砂强度按 GB/T17671-1999《水泥胶砂强度检验方法 ISO 法》测定,水灰比根据胶砂流动度达 180~190 mm 确定。

1.2.4 物相与结构分析

用 Thermofisher 产的 ARL X'TRA X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD, CuKα 射线)分析熟料和 28 d 龄期的硬化水泥浆体的矿物组成,用日本电子公司产 JSM-6510 型扫描电子显微镜(Scanning electronic microscopy, SEM)和美国 Quantachrome 仪器公司产 PoreMaster 60GT 压汞仪(Mercury intrusion porometer, MIP)分析 28 d 龄期的硬化水泥浆体的显微结构和孔结构。

2 结果与讨论

2.1 水热合成条件对前驱物 CaO 结合率的影响

升高反应温度可以促进 CaO 与粉煤灰的水热反应,提高 CaO 与 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的结合率,从而提高前驱物的水化产物的含量及最终熟料中水硬性矿物的含量。本实验采用常压蒸养,水热合成温度设定为 97 ℃±2 ℃,使反应在较高温度进行而又不导致常压下水的沸腾和大量蒸发。

在原材料和水热合成温度相同的情况下,所得前驱物的 CaO 的结合量、结合率主要同配料中 CaO 与粉煤灰的质量比(或 CaO 掺量)和水热反应时间有关。

前驱物中未与 SiO₂ 和 Al₂O₃ 等结合的 CaO(未结合 CaO 或 f-CaO)主要以 Ca(OH)₂ 和 CaCO₃ 的形式存在。用热重法测定时, Ca(OH)₂、CaCO₃ 分别在 400~480 ℃和 600~720 ℃分解脱去 H₂O 和 CO₂。将两温度区间内的失重分别计为 Δm₁ 和 Δm₂,从室温到 1 000 ℃的总失重计为 Δm₃,则可根据式(1)求得前驱物中未结合 CaO 的含量(以灼烧基计),式中 18、44 和 56 分别为 H₂O、CO₂ 和 CaO 的相对分子质量。这里假定作为原料的粉煤灰中的 CaO 均与 SiO₂ 和 Al₂O₃ 等结合而无 CaCO₃ 存在。

$$\text{CaO}_{\text{free}}(\%) = \left(\frac{\Delta m_1}{18} + \frac{\Delta m_2}{44} \right) \times \frac{56}{100 - \Delta m_3} \times 100\% \quad (1)$$

图 2(a)是根据热重法测得的前驱物的未结合 CaO 含量,图 2(b)则为加入的 CaO 与 SiO_2 和 Al_2O_3 的结合量及结合率,其中配合料的 CaO 掺量分别为 20%、25%、30% 和 35%,对应于灼烧基(即扣除粉煤灰烧失量)的 CaO 掺量分别为 21.79%、27.08%、32.32% 和 37.5%。

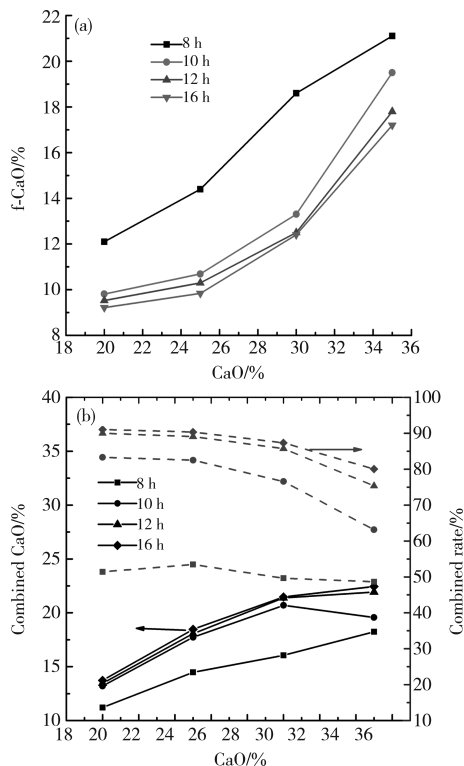


图 2 前驱物未结合 CaO 含量和结合 CaO 含量与结合率
Fig. 2 Uncombined CaO, combined CaO and combined rate of the precursors

从图 2 可知,随着配料中 CaO 含量的增加,前驱物的结合 CaO 含量增大,但未结合 CaO 含量也增大、CaO 反应率降低。当配料中 CaO 掺量从 20% 增加到 30% 时,结合 CaO 含量增加较多而未结合 CaO 含量增加相对较少,而当配料的 CaO 掺量增加到 35% 时,结合 CaO 含量增加较少而未结合 CaO 含量和 CaO 结合率显著增加。

不同配合料所得前驱物的结合 CaO 含量和结合率均随着蒸养时间的延长而增加,相应未结合 CaO 含量减小。蒸养 8 h 时,CaO 的结合率较低,而蒸养时间为 10~16 h 时 CaO 的结合率变化较小,尤其是蒸养 12 h 与 16 h 的差别很小,因此蒸养时间以 10~12 h 较为适宜。

2.2 煅烧温度与时间对熟料组成的影响

水热合成的前驱物在煅烧过程中会发生脱水和固相反应等,形成贝利特和铝酸钙等水硬性矿物。图 3 是 CaO 掺量为 30% 时制备的前驱物经不同温度煅烧 1 h 所得熟料的 XRD 谱,各谱图中均存在较强的属于莫来石和石英的衍射峰,表明粉煤灰中的莫来石基本上没有参与水热反应和固相反应。

800 °C 煅烧的熟料中,除莫来石和石英外主要有 $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ 和 C_{12}A_7 两种结晶矿物和少量 CaO。31.9~34.7° 处属于 $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ 的宽峰表明 $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ 的结晶非常细小、结晶度较低。当煅烧温度达 900 °C 或更高时,熟料中存在 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 而非 $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ 。

C_2S , 相对较为尖锐的衍射峰表明其晶体结构较为完整、晶粒较大。 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的水化活性不及 $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$, 晶体结构较完整、晶粒较大更进一步降低其水化活性。此外,当煅烧温度超过 900 °C 时熟料中有水硬性很弱的钙铝黄长石(Gehlenite)形成,且随煅烧温度的升高其含量增加,相应 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 和 C_{12}A_7 的含量减少,这均会降低熟料的总体水化活性,从而降低水泥的力学性能。因此,粉煤灰贝利特水泥熟料的煅烧温度不宜超过 900 °C。

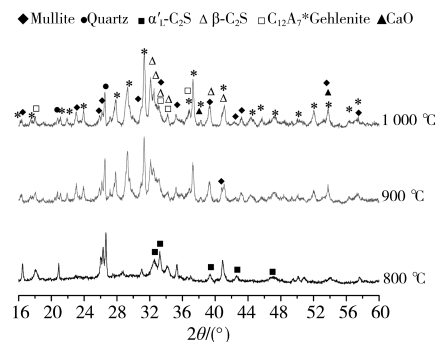


图 3 不同温度下煅烧的熟料的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of clinkers calcined at different temperatures

图 4 是不同 CaO 掺量的配合料经 10 h 蒸养制得的前驱物在 800 °C 煅烧不同时间所得熟料的游离氧化钙含量,图中同时给出了煅烧前的前驱物按灼烧基计的游离氧化钙含量以作对比。尽管蒸养所得前驱物的游离氧化钙含量很高,但经 800 °C 煅烧后游离氧化钙含量显著降低,表明煅烧过程中未结合 CaO 与水化硅酸钙脱水产物间发生固相反应形成 C_2S 等。煅烧 1.5 h 的熟料的游离氧化钙含量略低于煅烧 1 h 的熟料,说明适当延长煅烧时间有利于 CaO 的吸收,但超过 1 h 游离氧化钙的含量相差不大。考虑到延长煅烧时间必然会增加热耗,故物料在 800 °C 的煅烧时间为 1 h 较为适宜。

熟料的游离氧化钙含量随原始配合料中 CaO 掺量的增加而增加,本实验中原始配合料的 CaO 掺量不大于 30% 时,熟料的游离氧化钙含量不超过 2.0%,CaO 掺量为 35% 时,熟料的游离氧化钙含量接近 3.0%。

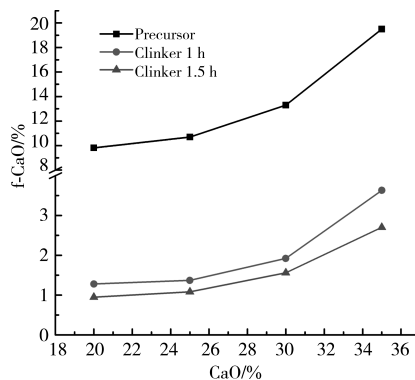


图 4 不同时间煅烧的熟料的游离氧化钙含量
Fig. 4 f-CaO content of clinkers heated for different time

2.3 水泥的基本性能

2.3.1 安定性

相较于通常使用的硅酸盐水泥熟料,本工作制备的粉煤

灰贝利特水泥熟料的游离氧化钙含量较高,其中原始配合料中 CaO 掺量为 35% 时熟料的游离氧化钙含量接近 3.0%。用雷氏夹法对由这些熟料制得的粉煤灰贝利特水泥的安定性进行测定,结果表明所有粉煤灰贝利特水泥试样的安定性均合格。粉煤灰贝利特水泥熟料中的游离氧化钙是由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在 800 °C 煅烧后形成的,不存在“死烧”现象,因此具有较高的水化活性,在水泥浆体硬化前就可以完成消解,不会引起水泥的安定性不良,但游离氧化钙含量过高会增加水泥的需水量,对水泥强度存在不利影响。

2.3.2 凝结时间

图 5 为利用不同 CaO 掺量配合料经 10 h 蒸养、800 °C 煅烧 1 h 所得熟料制备的粉煤灰贝利特水泥的凝结时间。所有水泥的凝结都很快,初凝时间不到 45 min,终凝时间不到 65 min,这主要是由于水泥中存在较多的 C_{12}A_7 , 通常的石膏掺量不能抑制其快速水化。水泥的初、终凝时间均随配合料中 CaO 掺量的增加而缩短,这是因为较高的 CaO 掺量导致熟料的 C_{12}A_7 和游离氧化钙含量增加。

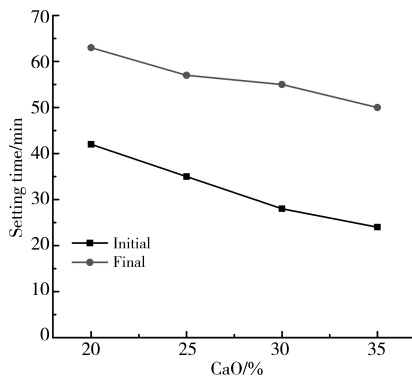


图 5 不同 CaO 掺量配合料制备的水泥的凝结时间
Fig. 5 Setting time of cement with different CaO content

凝结时间过短限制了粉煤灰贝利特水泥在土木工程中的应用,本工作初步研究了各种缓凝剂对粉煤灰贝利特水泥凝结时间和强度的影响,但所得结果表明能有效延缓水泥凝结的外加剂都会严重影响水泥强度。关于有效延缓粉煤灰贝利特水泥凝结的研究仍在进行中,根据现有的研究结果可知,粉煤灰贝利特水泥可应用于快速施工的一类工程中。

2.3.3 强度

水泥的抗折和抗压强度测定结果见图 6。本工作所得的粉煤灰贝利特水泥的强度较已有报道的有可比性的结果(文献[8]报道的结果因当时强度试验方法与现行方法相差较大,缺乏可比性)有较大的提高^[15-16],28 d 抗压强度最高可达 30.2 MPa,但仍略低于 32.5 MPa 级水泥的强度要求。这种水泥的强度较低,其原因在于,相较于 C_3S 、 α' - C_2S 的活性仍显著偏低,并且粉煤灰中的莫来石和石英未参与反应,导致水泥中的水硬性矿物较少。另外,水泥的成型需水量大也是试体强度偏低的主要原因之一。为满足胶砂试件的成型要求,原始配合料中 CaO 掺量为 20%、25%、30% 和 35% 所制备的水泥胶砂试件的成型水灰比应分别达到 0.6、0.64、0.68 和 0.72。水泥成型需水量大一方面与其实际比表面积有关,另一方面与 C_{12}A_7 水化快、水泥“收干”过快有关。因此粉煤灰贝利特水泥的应用还有待于寻求适宜的缓凝剂和减

水剂,延缓水泥的凝结,降低水泥在制备砂浆或混凝土时的需水量,以此提高砂浆和混凝土的力学性能。

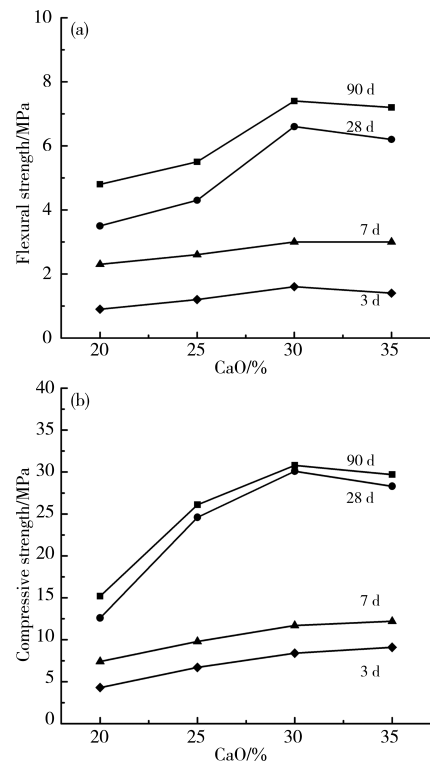


图 6 粉煤灰贝利特水泥胶砂的强度
Fig. 6 Strength of fly ash belite cement mortar

对比不同 CaO 掺量的原始配合料制备的水泥的强度,可以看出 CaO 掺量从 20% 增至 30% 时,所得水泥的强度随 CaO 掺量增加而提高;CaO 掺量达到 35% 时,水泥强度反而降低。原始配合料的 CaO 掺量影响水泥熟料中水硬性矿物和游离氧化钙的含量以及水泥胶砂成型的需水量,其对水泥强度的影响是上述多种因素影响的综合结果。总体来说,基于本实验所用原材料和合成条件,配合料的 CaO 掺量为 30% 较为适宜。

2.4 硬化浆体的组成与结构

粉煤灰贝利特水泥的水化产物的种类与普通硅酸盐水泥无差别,主要有 C-S-H 凝胶和钙矾石等(见图 7)。与同龄期的普通硅酸盐水泥硬化浆体(见图 8(a))相比,粉煤灰贝利特水泥硬化浆体(见图 8(b))的结构比较疏松,孔隙率和平均孔径均较大(见图 9),这应该是其胶砂强度较低的主要原因。较疏松的结构一方面是由于贝利特水泥的活性相对较小、反应较慢、水化程度低,造成水化产物对孔隙的填充程度小;另一方面是由于水泥的需水量大,原始水泥浆体的孔隙率较大。

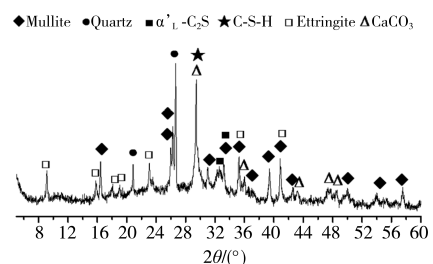


图 7 28 d 硬化水泥浆体的 XRD 谱
Fig. 7 XRD pattern of belite cement paste cured for 28 d

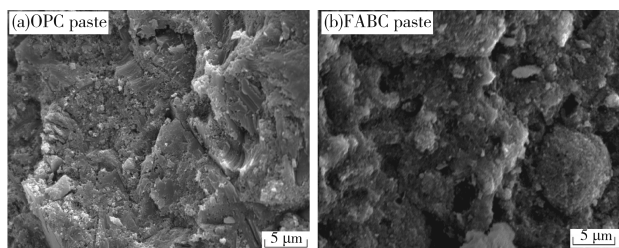


图 8 硬化浆体的 SEM 照片

Fig. 8 SEM photos of hardened cement paste

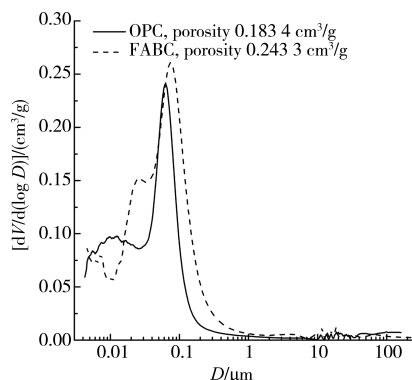


图 9 硬化水泥浆体的孔径分布

Fig. 9 Pore size distribution of hardened cement paste

3 结论

(1)在常压下($\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)蒸养后经 $800\sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧制备粉煤灰贝利特水泥熟料时,粉煤灰中的莫来石和石英几乎不与 CaO 发生水热反应和固相反应。

(2)粉煤灰贝利特水泥熟料的主要水硬性矿物为贝利特和 C_{12}A_7 ,当煅烧温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,贝利特主要以活性相对较高的 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 存在,当煅烧温度达 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或更高时,贝利特以活性较低的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 存在,并且熟料中有水化活性很低的钙铝黄长石形成,因此粉煤灰贝利特水泥熟料的煅烧温度不宜超过 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3)以低质高碳粉煤灰为原料, CaO 掺量为 30% 的配合料在 $97\text{ }^{\circ}\text{C}$ 蒸养 10 h 后经 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 1 h,可制得 28 d 抗压强度达 30.2 MPa 的粉煤灰贝利特水泥。

(4)粉煤灰贝利特水泥的凝结快,可应用于快修等工程,但其需水量大,硬化浆体结构比较疏松,孔隙率大。

参考文献

- 1 <http://www.chinabgao.com/stat/stats/45364.html>.
- 2 Fang Yonghao, Cheng Liqing, Gong Yongfan, et al. Development and future of fly ash belite cement[J]. J Chin Ceram Soc, 2015,43(2):165(in Chinese).

方永浩,承礼清,龚泳帆,等. 粉煤灰贝利特水泥的研究现状与前景[J]. 硅酸盐学报,2015,43(2):165.

- 3 McCarthy M J, Jones M R, Zheng L, et al. Characterising long-term wet-stored fly ash following carbon and particle size separation[J]. Fuel, 2013,111:430.
- 4 Zhao Jihui, Wang Dongmin, Wang Xueguang, et al. Ultrafine grinding of fly ash with grinding aids: Impact on particle characteristics of ultrafine fly ash and properties of blended cement containing ultrafine fly ash[J]. Constr Build Mater, 2015,78:250.
- 5 Han Fanghui, Wang Qiang, Feng Jingjing. Differences among the roles of ground fly ash in the paste, mortar and concrete[J]. Constr Build Mater, 2015,93:172.
- 6 Rabah H, Othmane B, Sofiane G, et al. The sequel of modified fly ashes using high energy ball milling on mechanical performance of substituted past cement[J]. Mater Des, 2016,90:29.
- 7 Yan Xiaomin. Study of performance of efficient activated fly ash and its developing[J]. Fly Ash, 2013(4):7(in Chinese).
- 颜晓敏. 高效活化粉煤灰的研制及其性能研究[J]. 粉煤灰, 2013(4):7.
- 8 Ming Panrong, Yang Nanru, Zhong Baiqian, et al. Special low-lime fly ash cement[C]// Proc1985 Beijing Int Symp Cem Concr. Beijing: China Building Industry Press, 1985:444.
- 9 Pimraksa K, Hanjitsuwan S, Chindapasirt P. Synthesis of belite cement from lignite fly ash[J]. Ceram Int, 2009, 35(6):2415.
- 10 Kacimi L, Cyr M, Clastres P. Synthesis of $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure[J]. J Hazard Mater, 2010,181(1-3):593.
- 11 Guerrero A, Go I S, Mac A S A, et al. Mechanical properties, pore size distribution, and pore solution of fly ash-belite cement mortars[J]. Cem Concr Res, 1999,29(11):1753.
- 12 Jiang W M, Roy D M. Hydrothermal processing of new fly ash cement[J]. Ceram Bull, 1997,71(4):642.
- 13 Go I S, Guerrero A, Lux N M P, et al. Activation of the fly ash pozzolanic reaction by hydrothermal conditions[J]. Cem Concr Res, 2003,33(7):1399.
- 14 Guerrero A, Go I S, Campillo I, et al. Belite cement clinker from coal fly ash of high Ca content. Optimization of synthesis parameters[J]. Environ Sci Technol, 2004,38(11):3209.
- 15 Go I S, Guerrero A. SEM/EDX characterization of the hydration products of belite cements from class C coal fly ash[J]. J Am Ceram Soc, 2007,90(12):3915.
- 16 Guerrer O A, Go I S, Moragues A, et al. Microstructure and mechanical performance of belite cements from high calcium coal fly ash[J]. J Am Ceram Soc, 2005,88(7):1845.
- 17 Go I S, Guerrero A. Hydraulic activity of belite cement from class C coal fly ash. Effect of curing and admixtures[J]. Mater Constr, 2006,56(283):61.

(责任编辑 杨霞)

硫铝酸钙-贝利特水泥熟料的低温制备及其水化性能研究*

郭 伟,王 春,孙佳胜,陈 艳,俞平胜,蒋金海

(盐城工学院材料科学与工程学院,盐城 224051)

摘要 以煤矸石、脱硫石膏、石灰为主要原料,采用水热合成-低温煅烧方法制备了硫铝酸钙-贝利特水泥熟料,通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等分析了水热合成物、煅烧试样及水化产物的矿物相,利用等温量热仪测定了水泥早期水化放热随时间的变化,并测定了水泥的力学性能。结果表明:在 120 ℃下水热合成前驱体后再经煅烧,可在 1 050 ℃低温下制成硫铝酸钙-贝利特水泥熟料。与一步法相比,该低温水泥的早期水化放热速率较高。当水泥中的二水石膏掺量为 13%(质量分数)时,水泥 1 d、28 d 的抗压强度分别为 30.2 MPa 和 57.3 MPa,28 d 的水化产物主要为长纤维状的 AFt。

关键词 硫铝酸钙-贝利特水泥 水热合成 低温煅烧 水化性能

中图分类号:TQ172 **文献标识码:**A **DOI:**10.11896/j.issn.1005-023X.2017.024.008

Study on Low-temperature Preparation and Hydration Properties of Calcium Sulphoaluminate-Belite Cement Clinker

GUO Wei, WANG Chun, SUN Jiasheng, CHEN Yan, YU Pingsheng, JIANG Jinhai

(School of Material Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051)

Abstract Coal gangue, desulfurization gypsum and lime were used as main raw materials, the calcium sulphoaluminate-belite cement clinker was prepared by hydrothermal synthesis and low-temperature calcination. The mineral phases of hydrothermal synthesis products, calcined samples and their hydration products were measured by XRD (X-ray diffraction), SEM (scanning electron microscope). The change of hydration heat of cement with time was analyzed by isothermal calorimeter, and the mechanical properties of cement were measured. The results showed that under the premise of hydrothermal synthesis of precursor at 120 ℃, the calcium sulphoaluminate-belite cement clinker can be completely sintered at 1 050 ℃. The early hydration heat release rate of this low-temperature sintered cement is higher, compared with that of one-step calcined cement. When gypsum content is 13wt% in cement, the 1 d and 28 d compressive strength of cement were 30.2 MPa and 57.3 MPa, respectively. The hydration product of cement in 28 d was mainly AFt with long fiber.

Key words calcium sulphoaluminate-belite cement, hydrothermal synthesis, low-temperature calcination, hydration properties

0 引言

硫铝酸钙-贝利特水泥是一种受到人们持续关注的低碳型水泥,它的烧成温度通常为 1 250~1 350 ℃,但在此温度范围内,作为硫源的石膏已发生分解^[1-2],在 1 300 ℃以上时硫铝酸钙亦会分解,由此会使熟料烧结过程不稳定,进而难以获得预期的熟料组成;且石膏分解排放的 SO₂ 还会导致环境污染和窑内硫循环及侵蚀等危害。因此,开展硫铝酸钙的低温制备研究具有重要意义。借助工业废渣及矿化组分可降低其烧成温度^[3-5],如以高钙垃圾焚烧飞灰或矿渣为主要原料,在 1 200 ℃低温下可制备硫铝酸钙-贝利特水泥熟料^[6-7]。另一方面,以水热合成物为前驱体,会降低材料的烧成温度。杨南如等^[8-9]的研究表明,通过水热合成 C-S-H,在 700~850 ℃制备高活性贝利特、低温粉煤灰水泥,Runget^[10]用粉煤灰、脱硫石膏等为原料,在 130 ℃水热合成前驱体,进而在低温下烧成了硫铝酸钙-贝利特水泥,本项目组曾分别以钢渣、矿渣为原料,开展了低温合成 C₄A₃S 的研究^[11]。为

进一步探索工业废渣类物质低温合成 C₄A₃S 的可行性,并研究其水化性能,本实验以工业废料-煤矸石、脱硫石膏等为主要原料,用水热合成-煅烧方法低温制备硫铝酸钙-贝利特水泥熟料,并探索低温型硫铝酸钙-贝利特水泥的水化性能。

1 实验

1.1 原材料

实验所采用的原材料煤矸石取自安徽淮南煤矿,脱硫石膏来自于盐城发电厂,其化学成分如表 1 所示。实验用 CaO、Al(OH)₃、Fe₂O₃ 均为分析纯试剂。

煅烧煤矸石的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,煅烧后煤矸石中主要为无定形物质以及少量 SiO₂,可见煅烧煤矸石具有高活性。脱硫石膏的 X 射线衍射图谱如图 2 所示,由图 2 可知,脱硫石膏中主要矿物是 CaSO₄·2H₂O。

1.2 水热合成前驱体、熟料及水泥制备

熟料的目标组成设定为 C₄A₃S、β-C₂S、C₄AF 质量比为

* 江苏省生态建材与环保装备协同创新中心项目(GX2015304);江苏省经贸委项目(20169343)

郭伟:女,1970 年生,博士,教授,主要从事生态胶凝材料及固体废弃物资源化利用等研究 E-mail:guowei68550@163.com

表 1 原料的化学组成(质量分数, %)

Table 1 Chemical composition of raw materials(wt%)

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	L
Coal Gangue	2.01	51.42	27.05	1.70	4.48	1.39	0.20	1.41	9.96
Desulphurization gypsum	26.08	1.02	2.73	46.21	0.21	0.64	0.05	0.13	22.91

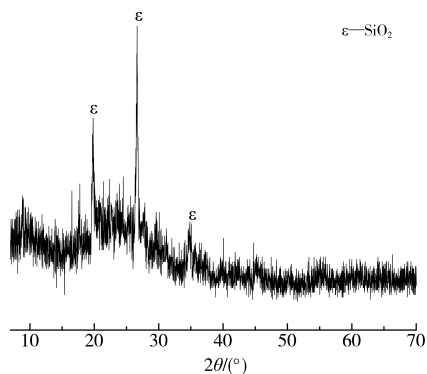


图 1 煅烧煤矸石的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of calcined coal gangue

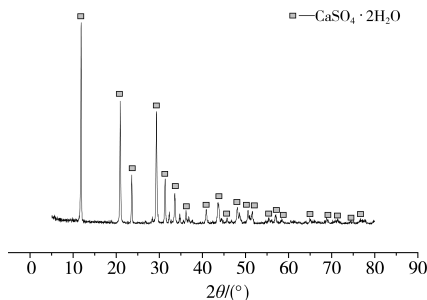


图 2 脱硫石膏的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of desulphurization gypsum

0.57:0.35:0.08, 用鲍格方程计算熟料各氧化物的质量, 进而计算出各原料质量比。将 700 °C 烧煤矸石、脱硫石膏、石灰、Al(OH)₃、Fe₂O₃ 按原料配合比称量后, 研磨至 380 m²/kg, 将混合料置于带搅拌装置的反应釜 120 °C 水热合成 3 h 得到前驱体, 再经烘干、成型后放入匣钵里, 置于硅碳棒高温炉内以 5 °C/min 煅烧至预设温度下保温 1 h 后取出急冷, 得到低温熟料。同时, 用上述原料配比, 直接(不经水热合成)在 1 300 °C 下煅烧 1 h, 得到参比样熟料(高温熟料)。熟料及掺石膏后的水泥试样均磨细至约 400 m²/kg, 水泥水化样经终止水化, 真空抽滤, 60 °C 烘干后保存备用, 按文献[12]制备后测定化学结合水量, 并测定水泥的凝结时间和力学强度。

1.3 样品的表征和测定

用荷兰 PANalytical 公司 X'Pert³ Powder 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)测定试样的矿物成分, 工作条件为 CuKα 线, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA。用美国 FEI 公司 Nova NanoSEM 450 扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)观察试样的形貌。用瑞典 Thermometric AB 公司 TAM Air 热传导型等温量热仪测定水泥试样水化放热随时间的变化, 为了保证体系处于 20 °C 的起始状态, 试样在加入量热计中 0.5 h 后加水开始测定放热速率。

2 结果与讨论

2.1 水热合成硫铝酸钙-贝利特水泥熟料

2.1.1 水热合成前驱体的相组成

以烧煤矸石、脱硫石膏、石灰为主要原料, 在 120 °C 下水热 3 h 所得产物-前驱体的 XRD 图谱见图 3。由图 3 可以看出, 水热前驱体的主要矿物为单硫水化硫铝酸钙 AFm(*d* 值为 0.881 1 nm、0.444 8 nm)以及水化石榴石(*d* 值为 0.505 2 nm、0.309 5 nm、0.276 8 nm)。这是因为在石灰水化生成 Ca(OH)₂所提供的高碱性环境条件下, 煅烧煤矸石中硅和铝能够迅速参与反应, 并在碱性环境中溶析出来, 与钙、硫等离子相互反应, 在 120 °C 下可稳定生成单硫水化硫铝酸钙^[13-14], 硅与钙、铝生成水化石榴石, 图 3 中未见明显可辨的 C-S-H 凝胶, 应该是由于其呈非晶状态且含量较低。

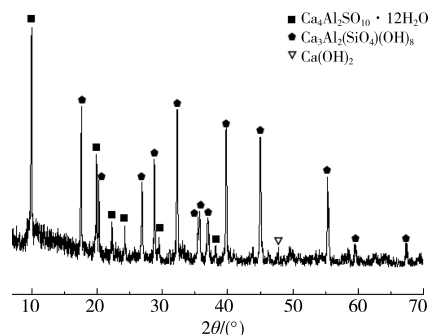


图 3 水热前驱体的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of hydrothermal precursor

2.1.2 硫铝酸钙-贝利特水泥熟料的组成

将水热前驱体分别于 750 °C、1 050 °C 煅烧, 其 XRD 图谱如图 4 所示。由图 4 可以看出, 750 °C 煅烧试样中有 CaSO₄(*d* 值为 0.349 7 nm、0.284 3 nm)、β-C₂S(*d* 值为 0.278 1 nm、0.273 1 nm 和 0.271 3 nm)、C₁₂A₇(*d* 值为 0.490 2 nm、0.268 0 nm)、CaO(*d* 值为 0.240 1 nm、0.169 9 nm)和 C₃S₂(*d* 值为 0.332 6 nm、0.284 2 nm)。图 4 中未见水热合成产

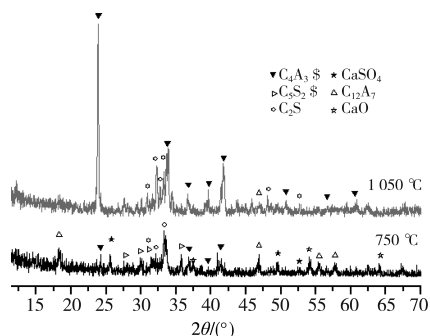


图 4 不同温度煅烧试样的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of calcined samples at different temperatures

物的衍射峰,说明前驱体中 C-S-H 凝胶分解成 β -C₂S, AFm、水化石榴石分解成 C₁₂A₇、CaSO₄ 和 CaO^[15]。另外,图 4 中还可可见少量 C₄A₃\$ 衍射峰(d 值为 0.374 1 nm、0.265 1 nm)。1 050 °C 煅烧试样中主要矿物成分为 C₄A₃\$、 β -C₂S,与以矿渣为原料水热合成的硫铝酸钙-贝利特水泥熟料^[16]的成分类似。

2.1.3 硫铝酸钙-贝利特水泥熟料的显微结构分析

熟料断面的场发射 SEM 扫描照片如图 5 所示。由图 5(a)可见,熟料中分布了无数粒状矿物晶体,晶粒细小整齐,晶粒尺寸多小于 1 μ m,晶界清晰,结合水泥熟料 XRD 中 C₄A₃\$ 和 β -C₂S 矿物特征峰形完整且峰强较强,均表明熟料晶体结晶成核数量多,晶体形成量多,晶体生长发育状况良好。由图 5(b)可见, C₄A₃\$ 晶体发育状况良好,晶面清晰,其径向尺寸为 0.5~1 μ m,形貌为五角十二面型聚体,该形貌与笔者用矿渣合成 C₄A₃\$ 水泥熟料^[16]首次观察到的形貌相同。

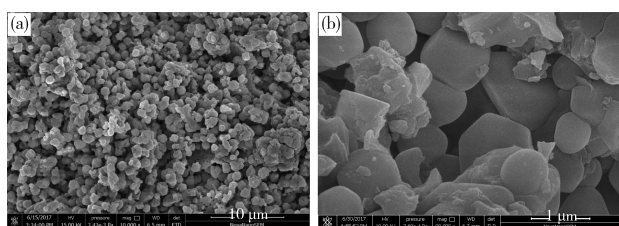


图 5 熟料的场发射扫描电镜照片

Fig. 5 FESEM(field emission scanning electron microscopy) images spectrum of clinker

另外,熟料的烧成温度较低,熟料的致密度较低,结粒尺寸和矿物晶体尺寸较小,且此低温条件下并未出现明显液相,将会使熟料易磨性提高,因此,该水热合成-低温煅烧的新方法还有利于粉磨过程的节能降耗。

2.2 低温型硫铝酸钙-贝利特水泥的水化性能

在上述制备的低温型和高温型硫铝酸钙-贝利特水泥熟料(一步法在 1 300 °C 下煅烧 1 h)中掺入 13% 质量比的二水石膏,分别标为 SG2 和参比样,其水泥浆体的水化放热-时间曲线如图 6 所示。从图 6 可知,两种水泥浆体的水化均较快,总体上水化可划分为水化初期、诱导期、加速期、减速期及稳定期 5 个阶段,且在诱导期阶段,仍有一定量的水化放热量,表明即使在诱导期 C₄A₃\$ 仍具有一定的水化速度。相比较而言,低温型水泥在诱导期水化放热量较大,其最低放热速率约为 7 mW/g,而高温型参比样约为 5 mW/g,两者相差 0.4 倍;在加速期,低温型和高温型的最高放热速率均

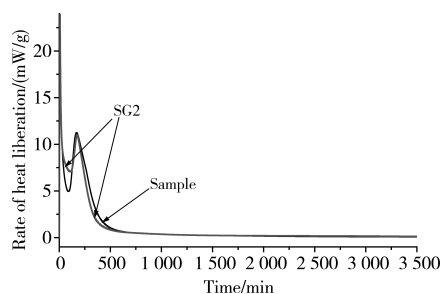


图 6 水泥浆体的水化放热-时间曲线

Fig. 6 Curves of the heat evolution to time for the cement pastes

约为 11 mW/g,除此之外,低温型与高温型水泥的水化放热总量无明显差别。由上述分析可知,在上述两种试样中熟料与石膏的含量与比表面积均相同,仅是制备方法不同,由此产生了两种试样水化放热速率的差异,与一步法相比,低温型水泥的早期水化放热速率较高。

2.3 硫铝酸钙-贝利特水泥的水化产物和微观形貌

2.3.1 XRD

将硫铝酸钙-贝利特水泥(石膏掺量为 13%)各龄期水化试样终止水化烘干后,其水化产物的 XRD 图如图 7 所示。

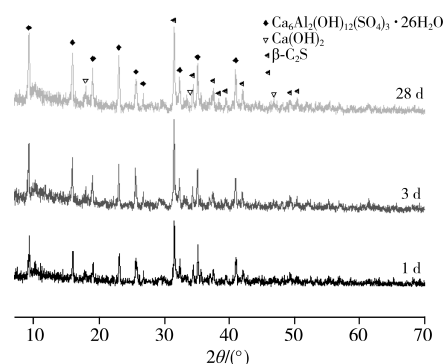


图 7 硫铝酸钙-贝利特水泥试样的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of calcium sulphoaluminate-belite cement samples

由图 7 可以看出,水泥 1 d、3 d、28 d 的水化产物主要为 AFt(d 值为 0.971 7 nm、0.558 7 nm)以及少量的 Ca(OH)₂(d 值为 0.487 8 nm、0.261 2 nm)。水泥浆体溶液中存在 SO₄²⁻, C₄A₃\$ 迅速与其水化生成 AFt,随着水化的进行,AFt 量不断增加;在 2θ 为 30~35° 处还可见 C-S-H 的弥散峰。此外,其在试样中 β -C₂S 的衍射峰仍很显著,说明它的水化速率相对缓慢。

2.3.2 SEM

通过 SEM 观察了硫铝酸钙水泥水化 28 d 的微观形貌,如图 8 所示。

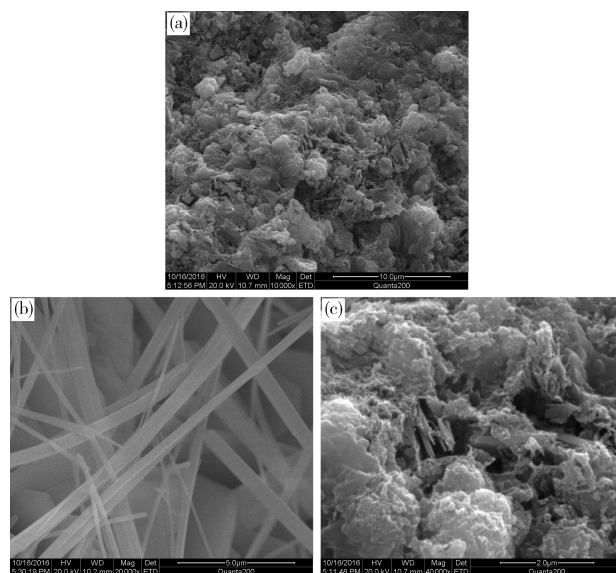


图 8 硫铝酸钙-贝利特水泥硬化浆体的 SEM 照片

Fig. 8 SEM pattern of calcium sulphoaluminate-belite cement paste

从图 8(a)、(b)可以看出,28 d 水化试样整体较为密实,图 8(a)中未见较大的孔隙,密实体表面有可见纤维状和绒毛状水化产物,这应该是钙矾石和 C-S-H。由图 8(b)可见,钙矾石晶体生长完整,呈长纤状,长的超过 $15\ \mu\text{m}$,相互交织成网络状,增强了产物间桥接作用及其结构的稳定性,从而提高制品的力学性能。从图 8(c)可见,在高的放大倍数下,在水化颗粒的表面生长着少量的小尺寸 C-S-H, C-S-H 的少量存在与熟料中 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 含量低及其水化活性相对较低相吻合,且图 7 已表明 28 d 水化试样中仍存在 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的衍射峰,这也佐证了 C-S-H 的少量存在。

2.4 石膏掺量对硫铝酸钙水泥力学性能的影响

$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 水化需要耗用大量的石膏,通过掺入不同比例的石膏来研究试样的性能变化,最终使试样的性能达到最佳,并得到石膏的适宜掺量。石膏掺量为 10%、13% 和 16% 的试样分别标为 SG1、SG2、SG3,各龄期水泥强度如图 9 所示。

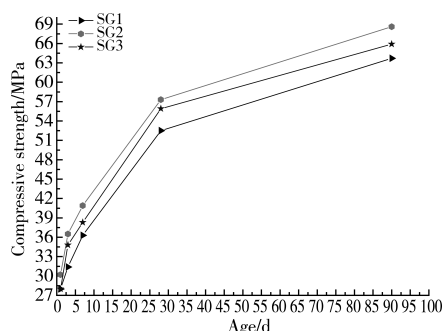


图 9 硫铝酸钙-贝利特水泥试样的抗压强度

Fig. 9 Compressive strength of calcium sulfoaluminate-belite cement sample

由图 9 可以看出,掺入石膏后,水泥试样的抗压强度均随着水化龄期的延长而不断提高。当石膏掺量从 10% 增至 13% 时,水泥抗压强度呈上升趋势;当石膏掺量增至 16% 时,水泥的抗压强度有所降低。当石膏掺量为 13% 时,水泥试样的抗压强度最佳,水泥 1 d、3 d、28 d、90 d 抗压强度分别为 30.2 MPa、36.5 MPa、57.3 MPa、68.6 MPa。由此可知,石膏与熟料的质量比存在最佳匹配关系,当石膏掺量较少时,形成的钙矾石相对较少,所以力学强度相对较低;当石膏掺量过大时,过量的石膏占据硬化的水泥石,对力学强度不利。但总体上,掺量分别为 10%、13% 和 16% 时,力学强度相差并不十分显著。

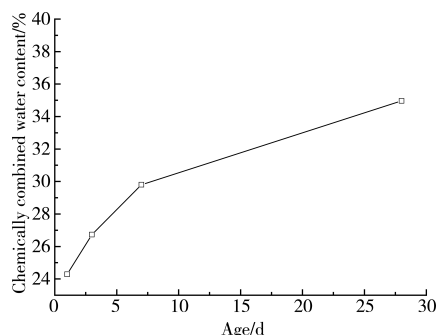


图 10 硫铝酸钙-贝利特水泥水化试样的化学结合水

Fig. 10 Chemically combined water of calcium sulfoaluminate-belite cement hydrated sample

硫铝酸钙水泥试样(SG2)的初凝时间为 35 min,终凝时间为 65 min。不同龄期硫铝酸钙水泥浆体(SG2)的结合水含量如图 10 所示。

从图 10 可以看出,硫铝酸钙水泥水化时随着水化时间的延长,主要是硫铝酸钙、石膏及水不断发生反应形成较多 AFt,从而使得试样中的结合水含量大幅增加,水化 1 d 的结合水含量为 24.3%,水化 28 d 的结合水含量为 34.9%。

3 结论

(1)以煤矸石、脱硫石膏和石灰为主要原料,1 200 °C 下水热合成产物的主要矿物相为 AFm、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、水化石榴石及少量 C-S-H 凝胶和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。用水热合成-煅烧方法,可在 1 050 °C 低温下制得 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 水泥熟料。

(2)与一步法煅烧的熟料相比,低温水泥的早期水化放热速率较高,在诱导期水化放热量较大,而两者的水化放热总量几乎相同。

(3)当水泥中石膏掺量为 13% 时,水泥 1 d、3 d、28 d 的抗压强度分别为 30.2 MPa、36.5 MPa 和 57.3 MPa。石膏掺量从 10% 增至 13% 时,水泥抗压强度呈上升趋势;石膏掺量增至 16% 时,水泥的抗压强度降低。

(4)硫铝酸钙-贝利特水泥 28 d 的水化产物主要为长纤状的 AFt,钙矾石晶体生长完整,相互交叉形成网络状,改善了试样的性能。

参考文献

- 1 沈晓冬,姚燕. 水泥材料研究进展[M]. 北京:高等教育出版社,2012.
- 2 Shen Y, Qian J S, Chai J Q, et al. Calcium sulfoaluminate cements made with phosphogypsum: Production issues and material properties [J]. Cem Concr Comp, 2014,48:67.
- 3 Costa E B, Rodríguez E D, Bernal S A, et al. Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge[J]. Constr Build Mater, 2016,122:373.
- 4 Geng Y J, Li S C, Li Q Y, et al. Preparation of sulfoaluminate cement from petroleum coke fluidized bed combustion fly ash[J]. Chin J Environ Eng, 2016,10(8):4462(in Chinese).
- 5 耿永娟,李邵纯,李秋义,等. 利用石油焦脱硫灰渣制备硫铝酸盐水泥[J]. 环境工程学报, 2016,10(8):4462.
- 6 Zhao H W, Li J H, Liu H. Hydrated properties and mineralogical composition of sulfoaluminate cement clinker made from red mud [J]. Nonferrous Metal, 2006,58(4):119(in Chinese).
- 7 赵宏伟,李金洪,刘辉. 赤泥制备硫铝酸盐水泥熟料的物相组成及水化性能[J]. 有色金属, 2006,58(4):119.
- 8 Shi H S, Wu K, Guo X L, et al. Preparation of sulfoaluminate cement from municipal solid waste incineration fly ash and its hydration properties[J]. J Build Mater, 2011,14(6):730(in Chinese).
- 9 施惠生,吴凯,郭晓璐,等. 垃圾焚烧灰渣研制硫铝酸盐水泥及其水化特性[J]. 建筑材料学报, 2011,14(6):730.
- 10 Adolfsson D, Menad N, Viggli E, et al. Steelmaking slags as raw material for sulfoaluminate belite cement[J]. Adv Cem Res, 2007, 19(4):147.
- 11 Yang N R, Zhong B Q. A study on active β -dicalcium silicate[J]. J Chin Ceram Soc, 1982,10(2):161(in Chinese).
- 12 杨南如,钟白茜. 活性 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的研究[J]. 硅酸盐学报, 1982,10

- (2):161.
- 9 Gong Y F, Fang Y H. Preparation of belite cement from stockpiled high-carbon fly ash using granule-hydrothermal synthesis method [J]. Constr Build Mater, 2016,111:175.
 - 10 Rungchet A, Chindaprasirt P, Wansom S, et al. Hydrothermal synthesis of calcium sulfoaluminate-belite cement from industrial waste materials[J]. J Clean Prod, 2016,115:273.
 - 11 王春,郭伟.工业废渣水热合成硫铝酸盐水泥的初步研究[C]//中国硅酸盐学会水泥分会第六届学术年会论文摘要集.盐城,2016:93.
 - 12 Guo W, Li D X, Chen J H, et al. Early hydration process of cement with mechanically activated burned coal gangue[J]. J Chin Ceram Soc, 2008,36(1):94(in Chinese).
郭伟,李东旭,陈建华,等.机械活化煅烧煤矸石水泥的早期水化过程[J].硅酸盐学报,2008,36(1):94.
 - 13 Xu Z Z, Zhou W L, Deng M. Stability of hardened sulph-aluminate cement paste treated at high temperature[J]. J Chin Ceram Soc, 2001,29(2):104(in Chinese).
许仲梓,周伟玲,邓敏.硫铝酸盐水泥体系高温稳定性研究[J].硅酸盐学报,2001,29(2):104.
 - 14 Li Q H. Influence of hydrothermal curing on strength and microstructure of sulfoaluminate cement concrete[J]. J Build Mater, 2004,7(1):29(in Chinese).
李清海.湿热养护硫铝酸盐水泥混凝土的强度及微结构[J].建筑材料学报,2004,7(1):29.
 - 15 Pan G Y, Mao R Q, Yuan J. Dehydrated calcium silicate hydrates calcined at low temperature and its properties[J]. J Wuhan Univ Technol, 1997,19(3):21(in Chinese).
潘国耀,毛若卿,袁坚.低温型水化硅酸钙脱水相及其特性[J].武汉工业大学学报,1997,19(3):21.
 - 16 Guo W, Wang C, Yu P S, et al. The mineral formation mechanism of calcium sulfoaluminate cement clinker during hydrothermal-low temperature sintering synthesis process [J]. J Chin Ceram Soc, DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2018.02.02(in Chinese).
郭伟,王春,俞平胜,等.水热合成-低温煅烧硫铝酸钙水泥熟料矿物的形成过程[J].硅酸盐学报,DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2018.02.02.
- (责任编辑 李 敏)
-
- (上接第 9 页)
- 9 Gardner L J, Bernal S A, Walling S A, et al. Characterisation of magnesium potassium phosphate cements blended with fly ash and ground granulated blast furnace slag[J]. Cem Concr Res, 2015,74:78.
 - 10 Tan Y, Yu H, Li Y, et al. The effect of slag on the properties of magnesium potassium phosphate cement[J]. Constr Build Mater, 2016,126:313.
 - 11 Sarkar A K. Phosphate cement-based fast-setting binders[J]. Am Ceram Soc Bull, 1990,69(2):234.
 - 12 Li D X, Li P X, Feng C H. Research on water resistance of magnesium phosphate cement[J]. J Build Mater, 2009,12(5):505.
 - 13 Zhang G, Li G, He T. Effects of sulfoaluminate cement on the strength and water stability of magnesium potassium phosphate cement[J]. Constr Build Mater, 2017,132:335.
 - 14 Choi Y, Yuan R L. Experimental relationship between splitting tensile strength and compressive strength of GFRC and PFRC[J]. Cem Concr Res, 2005,35(8):1587.
 - 15 Kizilkanat A B, Kabay N, Akyüncü V, et al. Mechanical properties and fracture behavior of basalt and glass fiber reinforced concrete: An experimental study[J]. Constr Build Mater, 2015,100:218.
 - 16 Bai G Q, Dong J W. Discussion on the mechanism of the modification PPF influencing the compressive strength of the concrete[J]. Jilin Water Resources, 2005(6):1(in Chinese).
白国庆,董建伟.改性聚丙烯纤维影响混凝土抗压强度的机理初探[J].吉林水利,2005(6):1.
 - 17 Mestres G, Ginebra M P. Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties [J]. Acta Biomater, 2011,7(4):1853.
 - 18 Yoo D Y, Kim S, Park G J, et al. Effects of fiber shape, aspect ratio, and volume fraction on flexural behavior of ultra-high-performance fiber-reinforced cement composites[J]. Compos Struct, 2017,174:375.
 - 19 Ren J, Zhao Y N, Zhang M. Interface of fiber-reinforced ceramic matrix composites and the development of toughening mechanism [J]. Ind Technol Vocational Education, 2013(1):3(in Chinese).
任江,赵英娜,张萌.纤维增强陶瓷基复合材料界面及增韧机制的进展[J].工业技术与职业教育,2013(1):3.
 - 20 Yu B W, Geng C, Zhou M, et al. Impact toughness of polypropylene/glass fiber composites: Interplay between intrinsic toughening and extrinsic toughening[J]. Composites Part B, 2016, 92:413.
- (责任编辑 杨 霞)