

含钢渣复合掺合料对混凝土耐久性的影响

杨钱荣, 杨全兵

(同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 研究了掺钢渣、矿渣和粉煤灰复合掺合料混凝土的碳化、氯离子渗透、碱集料反应、抗冻及绝热温升性能. 结果表明: 在同水胶比下, 复合掺合料等量取代水泥后, 混凝土的抗碳化性能和抗氯离子渗透性能有明显提高, 混凝土碱集料反应膨胀率显著降低, 当复合掺合料用量超过 50%, 混凝土抗冻性有所降低. 掺加复合掺合料可显著减小胶凝材料的水化热, 以及混凝土的绝热温升值和温升速率.

关键词: 复合掺合料; 钢渣; 混凝土; 耐久性

中图分类号: TU 528.1

文献标识码: A

Effects of Compound Mineral Admixture with Steel Slag on Durability of Concrete

YANG Qianrong, YANG Quanbing

(Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A study was made of the carbonation, chloride ion penetration and alkali-aggregate reaction (AAR), frost-resistance and adiabatic temperature rise of concrete with compound mineral admixture(CMA) of steel slag, granulated blast furnace slag and fly ash. The result shows that the resistance to carbonation and chloride ion penetration and expansion caused by AAR of concrete can be improved obviously in comparison with ordinary concretes at the equal water/binder ratio by substituting CMA for cement at equal quality, and the frost-resistance of concrete decreases dramatically with CMA over 50%. The hydration heat of cementitious material, adiabatic temperature rising and the rising velocity decrease remarkably with CMA substitute for cement.

Key words: compound mineral admixture; steel slag; concrete; durability

辅助性胶凝材料在水泥混凝土中已得到广泛的应用. 相对于矿渣粉, 钢渣和硅酸盐水泥熟料具有相似的矿物组成, 也具有水硬活性, 可用作水泥混合材, 但由于其易磨性较差, 使其活性不能充分发挥出来, 并且在钢渣中存在大量的游离 CaO 和 MgO, 如控制不当易使水泥混凝土产生安定性不良的后果^[1]. 近几年钢渣在水泥混凝土领域的利用已引起重视, 对于钢渣的水硬活性及其激发和掺钢渣粉水泥混凝土的性能^[2-4], 不少学者在此方面做了有益的研究. 但目前钢渣与其他辅助胶凝材料复合掺合料在水泥混凝土中的应用研究尤其是耐久性方面研究还很少, 前期研究表明, 钢渣与矿渣、粉煤灰作为复合掺合料等量替代水泥应用于混凝土中, 其后期强度高于普通混凝土, 干燥收缩也较普通混凝土低^[5], 其抗硫酸化学侵蚀能力有所改善, 但其抗硫酸盐结晶破坏能力有较大幅度降低^[6]. 本文对含钢渣复合掺合料混凝土的耐久性能进行了系统研究, 对于含钢渣掺合料在水泥混凝土领域的应用有参考价值.

1 原材料及配合比

1.1 原材料

水泥(C)采用宝山 42.5 普通硅酸盐水泥; 细骨料为中砂, 细度模数为 2.7; 粗骨料为碎石, 5~15 mm 连续级配; 活性集料为耐热玻璃, 比重为 $2.26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. 复合掺合料(CMA)为矿渣粉、粉煤灰和钢渣粉按比例复合而成, 矿渣粉: 钢渣粉: 粉煤灰 = 65 : 25 : 10; 其中矿渣粉(GGBS)为梅钢矿渣粉, 密度为 $2.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 45 μm 筛余 1.0%, 比表面积 $400 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$; 粉煤灰(FA)为梅钢公司原状灰, 45 μm 筛余 36%; 钢渣粉(SS)由梅钢钢渣磨细制得, 比表面积为 $523 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

随着现代水泥混凝土技术的发展, 矿物掺合料已成为混凝土必不可少的组分, 矿渣和粉煤灰作为

收稿日期: 2009-05-04

基金项目: 国家“973”重点基础研究发展规划资助项目(2009CB623104)

作者简介: 杨钱荣(1965—), 男, 副研究员, 工学博士, 主要研究方向为混凝土耐久性. E-mail: qryang@tongji.edu.cn

矿渣粉、粉煤灰和钢渣粉等矿物掺合料的化学组成见表 1,水泥胶砂强度及矿渣粉、粉煤灰和钢渣的活性指数见表 2. 引气剂(AEA)为 SJ-2 三萜皂甙引气剂. 水为自来水.

表 1 矿物掺合料的化学组成											
Tab.1 Chemical composition(by mass) of mineral admixtures											%
掺合料品种	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{MnO})$	$w(\text{TiO}_2)$	$w(\text{K}_2\text{O})$	$w(\text{Na}_2\text{O})$	$w(\text{f-CaO})$	Σ
GGBS	33.76	36.75	15.69	10.18	0.48	0.58	1.23	0.40	0.32	—	99.4
FA	55.18	2.03	29.61	1.09	4.58	—	—	—	—	—	92.5
SS	13.43	42.68	2.78	7.08	25.50	2.01	0.88	0.05	0.05	5.62	94.5

表 2 水泥胶砂强度及掺合料活性指数						
Tab.2 Compressive strength of mortar and activity index of mineral admixtures						
水泥及掺合料品种	3d		7d		28d	
	抗压强度/MPa	活性指数 /%	抗压强度/MPa	活性指数 /%	抗压强度/MPa	活性指数 /%
C	27.3	100.0	36.1	100.0	43.8	100.0
FA	18.6	68.1	25.1	69.5	36.4	83.1
SS	18.6	68.1	26.8	74.2	38.2	87.2
GGBS	21.3	78.0	30.4	84.2	47.6	108.7
CMA	21.3	78.0	30.6	84.8	46.4	105.9

1.2 配合比

用于测试混凝土碳化、氯离子侵蚀、绝热温升及抗冻性等性能的配合比见表 3,其中 B0,B1 和 B2 用于测试混凝土碳化、氯离子侵蚀、绝热温升. 用于测试砂浆碱集料反应膨胀率的配合比见表 4.

表 3 混凝土配合比(用于测试碳化、氯离子侵蚀、绝热温升及抗冻性能)及强度							
Tab.3 Mix proportions of concrete for testing carbonation,chloride ion penetration,adiabatic temperature rise and frost-resistance and their compressive strength							
试件编号	混凝土配合比/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)						28d 抗压强度/MPa
	水泥	水	砂	石	CMA	引气剂	
B0	360	198	723	1084			41.0
B01	360	198	723	1084		0.0360	33.8
B02	360	198	723	1084		0.0648	26.7
B1	270	198	723	1084	90		44.0
B11	270	198	723	1084	90	0.0360	33.5
B12	270	198	723	1084	90	0.0720	29.4
B2	180	198	723	1084	180		41.5
B21	180	198	723	1084	180	0.0432	33.8
B22	180	198	723	1084	180	0.0900	28.0

表 4 砂浆配合比(用于测试的碱集料反应的膨胀率)

Tab.4 Mix proportions of mortar for testing expansive ratio of alkali-aggregate reaction

试件编号	水	水泥	CMA	活性集料	NaOH
J-0	45	100		225	0.323
J-1	45	75	25	225	0.242
J-2	45	50	50	225	0.162
J-3	45	75	25	225	0.323

2 试验方法

(1) 掺合料活性指数

粉煤灰、钢渣、矿粉及复合掺合料活性指数参照 GB1956—2005《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》中活性指数测试方法进行.

(2) 碳化

将标准养护 28d 的混凝土试件放入 CCB-70 型

混凝土碳化仪,按 GB/T50082—2009 分别测试不同碳化时间下的碳化深度.

(3) 氯离子渗透

Cl^- 离子渗透深度,采用色差显示法测试,测试方法参见文献[7]. Cl^- 离子扩散系数参照 CCES01—2004《混凝土耐久性设计与施工指南》中氯离子扩散系数(NEL)法进行测试[8].

(4) 碱集料反应

试验方法参照 JGJ53—1992 进行,试件尺寸为 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 16\text{ cm}$,水灰比为 0.45,胶凝材料与集料质量之比为 $1/2.25$.

(5) 抗冻

采用水工混凝土试验规程(DL/T5150—2001)中快冻法测试混凝土抗冻耐久性指数(DF)值.

(6) 水化热

采用水化热测定仪按 GB/T 12959—1991 测定水泥水化热.

(7) 绝热温升

采用自制的绝热温升测试装置,将拌合好的混凝土浇注入尺寸为 $48\text{ cm} \times 28\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ 的绝热装置中,每次实验所用的混凝土量为 40 L,在该混凝土中心预埋数字式测温仪,每隔 1 h 记录试件内部温度,实验测试精度为 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$.

3 实验结果及分析

3.1 碳化

图 1 显示了在同水胶比条件下 ($m_w/m_B = 0.55$),养护龄期为 28 d 不同掺量复合掺合料混凝土碳化随时间的变化规律.可以看到,混凝土中掺加复合掺合料后碳化深度有不同程度的降低,在碳化前期这种降低并不明显,而随着碳化时间的延续,掺加掺合料后混凝土的碳化深度有较明显的降低.当碳化时间达到 180 d 时,掺加 CMA25% 和 50% 的混凝土的碳化深度分别为基准混凝土的 59.8% 和 71.9%.掺加复合掺合料有正负两方面的作用,一方面由于水泥用量的减少,水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 减少,水泥浆体中的碱含量降低,造成其吸收 CO_2 的能力降低,对抗碳化不利;另一方面,复合掺合料中矿渣粉、钢渣和粉煤灰的活性效应有利于混凝土的长期抗渗性的提高,混凝土进行碳化时,处于 $(70 \pm 5)\%$ 的相对湿度的环境中,水化在继续进行,随着龄期增长复合掺合料的二次水化填充效应可显著改善混凝土的孔结构,使混凝土的抗气体渗透性显著提高,有

利于混凝土抗碳化性能的提高.

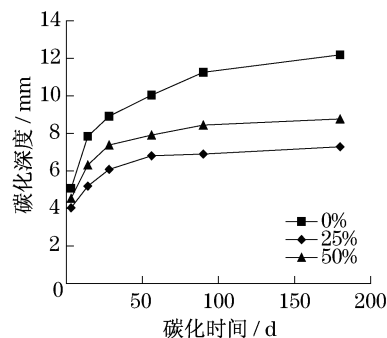


图 1 复合掺合料对混凝土碳化深度的影响

Fig.1 Effect of compound mineral admixture(CMA) on carbonation depth of concrete

3.2 氯离子渗透

图 2 为同水胶比条件下掺复合掺合料混凝土的氯离子渗透深度随时间的变化规律.

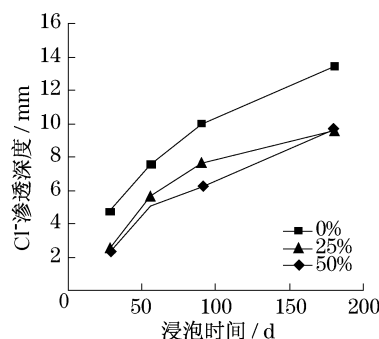


图 2 复合掺合料对氯离子渗透深度的影响

Fig.2 Effect of CMA on chloride ion penetration depth of concrete

从图 2 中可以看到,掺加 CMA 后混凝土的抗氯离子渗透性能显著提高,在 NaCl 溶液中浸泡 56 d 后,掺加 25% 和 50% CMA 混凝土的抗氯离子渗透性分别为基准混凝土的 75.2% 和 67.2%,浸泡 180 d 后,分别达到了 71.4% 和 72.1%.这与复合掺合料的活性效应有关,随龄期的增长,矿渣粉、粉煤灰及钢渣粉与水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次反应,反应产物填充孔隙并堵塞贯通的毛细孔通道,使水泥粉煤灰浆体的孔径细化、孔隙曲折度增加,连通的孔隙减少,从而使得混凝土的抗渗性得到提高也即提高混凝土阻碍 Cl^- 离子渗透扩散的能力;此外由于矿渣粉、粉煤灰的物理吸附和二次水化产物的物理化学吸附作用也使混凝土对 Cl^- 离子有较大的固结能力.

表 5 为同水胶比条件下,用 NEL 法测得的掺复合掺合料混凝土的氯离子扩散系数.可以看到,掺加

CMA 后混凝土的氯离子扩散系数均有所降低,养护龄期为 28d 的掺 25% 和 50% CMA 的混凝土氯离子扩散系数分别为基准混凝土的 78.4% 和 73.8%,这与显色法测得的氯离子渗透深度的结果是一致的。

表 5 复合掺合料对混凝土氯离子扩散系数的影响
Tab.5 Effect of CMA on chloride ion diffusive coefficient of concrete

CMA 替代率 / %	0	25	50
氯离子扩散系数 / (10 ⁻¹² m ² · s ⁻¹)	1.827	1.433	1.349

3.3 碱集料反应

图 3 为掺复合掺合料砂浆试件的碱集料反应膨胀率,结果可看到复合掺合料对碱集料反应膨胀的抑止作用十分明显,CMA 掺量为 25% 和 50% 的砂浆试件的膨胀率分别为基准砂浆试件的 76.3% 和 34.8%,且增加配比中碱含量对碱集料反应(AAR)引起的膨胀影响不大。

复合掺合料对 AAR 的抑制作用表现为对混凝土中碱和 Ca(OH)₂ 的综合作用,可概括为对碱的稀释、吸附作用,以及火山灰反应生成的低钙硅比产物对碱的吸附、滞留和对体系的致密化作用等。混凝土中掺入复合掺合料等量替代部分水泥使混凝土水泥量减少,降低了混凝土中的碱含量,缓解了混凝土碱集料反应的危害。掺入复合掺合料后,可改善水泥浆体的孔结构以及浆体与集料的界面结构,降低混凝土的孔隙率,细化孔径,阻断毛细孔通道,使得水和侵蚀介质难以进入混凝土内部。此外由于火山灰效应减少了结晶粗大、稳定性差、容易受到侵蚀介质腐蚀的水化产物,并生成低碱度、稳定性好的水化硅酸钙凝胶。

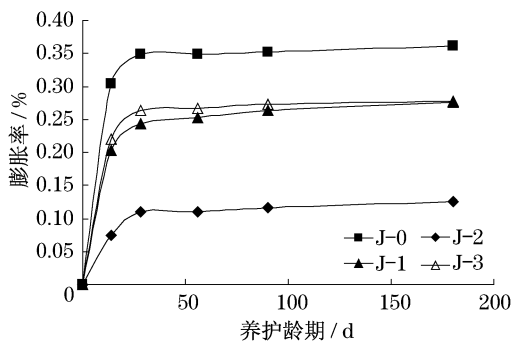


图 3 复合掺合料对碱集料反应引起的膨胀率的影响
Fig.3 Effect of CMA on expansive ratio of mortar caused by AAR

3.4 抗冻性

表 6 列出了水胶比为 0.55 掺加不同掺量复合

掺合料混凝土的抗冻性能,可以看到,在含气量相近的条件下,掺合料掺量不大时,抗冻耐久性指数 DF 值与基准混凝土相差不大,而掺合料用量较大时,混凝土的 DF 值有所降低,这是由于掺加掺合料后水泥浆体的孔径细化,对水的阻力增大,毛细孔的曲折度也增大,使水在气孔之间流动的实际距离增大,不利于卸除和降低水结冰产生的膨胀压^[9]。

引气是提高混凝土抗冻性的最有效的措施,强度对混凝土抗冻性有重要影响,但其影响程度远不如含气量。在同强度下,掺加复合掺合料后混凝土抗冻性有所降低,但均可通过引气来获得高的抗冻性。

表 6 复合掺合料对混凝土抗冻性的影响
Tab.6 Effect of CMA on frost-resistance of concrete

试件编号	CMA 掺量 / %	含气量 / %	28 d 抗压强度 / MPa	抗冻耐久性指数 (DF) / %
B0		1.2	41.0	10.0
B01		3.5	33.8	48.5
B02		6.2	26.7	78.6
B1	25	1.0	44.0	8.50
B11	25	3.3	33.5	42.7
B12	25	5.9	29.4	76.3
B2	50	1.2	41.5	7.50
B21	50	3.2	33.8	36.6
B22	50	5.7	28.0	67.2

3.5 水化热及绝热温升

水泥水化热是混凝土早期温度应力的主要来源。温度应力是混凝土早期开裂的一个很重要的因素。Springenschmid 认为,混凝土的 2/3 应力来自于温度变化,1/3 来自干缩和湿胀^[10],掺加矿物掺合料是降低水泥水化热的最有效措施之一。表 7 列出了不同掺量复合掺合料胶凝材料在不同水化时间的放热总量,可以看到,掺加复合掺合料后放热速率明显减慢、水化热明显降低。其中掺 25% 和 50% 复合掺合料胶凝材料在 24 h 的放热量分别为基准水泥的 84.2% 和 63.9%,48 h 分别为 84.6% 和 66.4%,72 h 分别为 88.2% 和 74.4%。

表 7 复合掺合料掺量对水化热的影响
Tab.7 Effect of CMA on heat of hydration of blended cement

试件编号	CMA 掺量 / %	水化热 / (J · g ⁻¹)		
		24 h	48 h	72 h
H-1	0	84.81	161.26	196.87
H-2	25	71.43	136.47	173.7
H-3	50	54.21	107.00	146.39

混凝土的绝热温升值主要取决于水泥的水化热,混凝土中的水泥用量、混凝土的比热及水泥的水

化程度等.当胶凝材料中含有一定比例的掺合料,且混凝土中胶凝材料总量和水胶比不变时,体系中的水泥用量相对减少,水泥水化的放热量减少,混凝土的绝热温升自然也就小.从图4可看到,掺加复合掺合料后混凝土的绝热温升和温升速率均有明显降低,其中复合掺合料掺量为25%和50%的混凝土的绝热温升最高值分别为40.3℃和38.3℃,分别较基准混凝土降低了1.0℃和3.0℃;而达到最高绝热温升值的时间分别为40h和48h,分别较基准混凝土滞后了7h和15h.复合掺合料的这种效应有利于减少大体积混凝土因水化热产生开裂的风险.

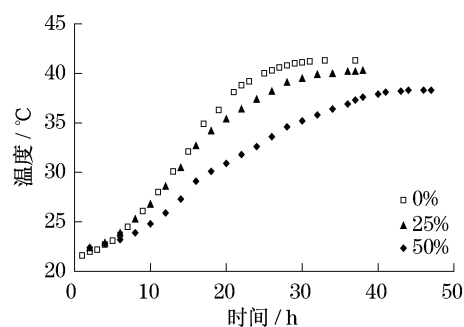


图4 复合掺合料对混凝土绝热温升的影响

Fig.4 Effect of CMA on concrete adiabatic temperature rising

4 结论

(1) 在同水胶比下,复合掺合料等量取代水泥后,混凝土的抗碳化性能、抗氯离子渗透性能均有明显提高、混凝土碱集料反应膨胀率显著降低.

(2) 在同水胶比下,当复合掺合料掺加量不大时,混凝土的抗冻性与基准混凝土相近,但当掺加量较大时,抗冻性有所降低.

(3) 掺加复合掺合料可显著减小胶凝材料的水化热,以及混凝土的绝热温升值和温升速率.

参考文献:

[1] 施惠生,郭晓璐,阚黎黎.钢渣-水泥硬化浆体体积稳定性的改性研究[J].水泥,2007(12):1.

SHI Huisheng, GUO Xiaolu, KAN Lili. Improvement on volume stability of hardened steel slag-cement paste[J]. Cement, 2007 (12):1.

[2] 姚景相,陶珍东,刘鹏.钢渣比表面积和掺入量对水泥性能的影响[J].水泥工程,2008(1):20.

YAO Jingxiang, TAO Zhendong, LIU Peng. Influences of specific area and amount of steel slag on cement performance[J]. Cement Engineering, 2008(1):20.

[3] 丁铸,王淑平,张鸣,等.钢渣水硬活性的激发研究[J].山东建材,2008(4):47.

DING Zhu, WANG Shuping, ZHANG Ming, et al. Study on activating hydraulic activity of steel slag[J]. Shandong Building Materials, 2008(4):47.

[4] 孙家瑛.磨细钢渣对混凝土力学性能及安定性影响研究[J].粉煤灰,2005(5):7.

SUN Jiaying. Study of effects of ground steel slag on mechanical performance and soundness of concrete[J]. Fly Ash, 2005 (5):7.

[5] 杨钱荣,张树青,杨全兵.掺钢渣-矿渣-粉煤灰复合微粉混凝土性能研究[J].粉煤灰综合利用,2009(4):3.

YANG Qianrong, ZHANG Shuqing, YANG Quanbing. Properties of concrete with steel slag, granulated blast furnace slag and fly ash compound powder[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2009(4):3.

[6] 杨钱荣,唐越,华夏.掺复合掺合料混凝土抗硫酸盐侵蚀性能研究[J].粉煤灰综合利用,2010(2):3.

YANG Qianrong, TANG Yue, HUA Xia. Study on sulfate resistance of concrete with compound mineral admixture[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2010(2):3.

[7] 杨全兵,吴学礼.水泥砂浆中Cl⁻离子扩散的色差显示测定法[J].上海建材学院学报,1990,3(4):413.

YANG Quanbing, WU Xueli. The colour-difference show method for determination of the depth of chloride ion diffusion in mortar[J]. Journal of Shanghai Institute Building Materials, 1990,3(4):413.

[8] CCES01—2004 混凝土耐久性设计与施工指南[S].北京:中国建筑工业出版社,2005.

CCES01—2004 Design and construction direction to concrete structure durability[S]. Beijing: China Architecture and Building Press, 2005.

[9] 徐希昌,吴学礼.粉煤灰水泥混凝土的抗冻性[J].上海建材学院学报,1990,3(4):397.

XU Xichang, WU Xueli. Frost resistance of fly ash cement concrete [J]. Journal of Shanghai Institute of Building Materials, 1990,3(4):397.

[10] Springenschmid R. Prevention of thermal cracking in concrete at early ages[M]. London: E & FN Spon, 1998.