

高活性碳化钢渣对水泥基复合材料水化与力学性能的影响

赵英良, 郑勇, 崔凯, 申培亮, 陶勇, 潘智生

(香港理工大学土木与环境工程系, 香港 999077)

摘要:钢渣(SS)的低水化活性限制了其作为辅助胶凝材料(SCMs)的应用潜力,本文通过碳化将钢渣转化为具有高活性的碳化钢渣(CS),并系统研究了CS对水泥基复合材料水化过程和力学性能的影响规律。结果表明,CS显著促进了水泥的水化反应,增大了凝结速率,并显著提高了水泥基复合材料的抗压强度。当CS掺量为20% (质量分数)时,水泥基复合材料的1和28 d抗压强度相比对照组分别提升约0.9%和14.4%。CS对水泥基复合材料水化过程及力学性能的改善主要归因于CS具有的高活性硅凝胶和碳酸钙,这些成分加速了水化产物的生成。此外,CS中存在的超细颗粒发挥了填充效应,增强了微观结构的致密性,从而有效提高了抗压强度。

关键词:碳化钢渣; 水泥基复合材料; 辅助胶凝材料; 水化; 力学性能

中图分类号:TU528

文献标志码:A

文章编号:1001-1625(2025)04-1306-13

Effect of Highly Reactive Carbonated Steel Slag on Hydration and Mechanical Properties of Cement Composites

ZHAO Yingliang, ZHENG Yong, CUI Kai, SHEN Peiliang, TAO Yong, PAN Zhisheng

(Department of Civil and Environmental Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China)

Abstract: The low hydration reactivity of steel slag (SS) significantly limits its application as supplementary cementitious materials (SCMs). In this study, SS was converted into carbonated steel slag (CS) with high activity by carbonization, and the effect of CS on the hydration process and mechanical properties of cement composites was systematically studied. The results show that CS markedly accelerates the cement hydration reaction, enhances the setting rate, and substantially enhances the compressive strength of cement composites. When the CS content is 20% (mass fraction), the compressive strength of the cement composite increases by approximately 0.9% and 14.4% compared with the reference sample at 1 and 28 d, respectively. The enhancement in hydration process and mechanical properties of cement composites with CS is primarily attributed to the highly reactive silica gels and calcium carbonate, which accelerate the formation of hydration products. In addition, the ultrafine particles in CS play a filling effect and enhance the compactness of the microstructure, thus effectively improving the compressive strength.

Key words: carbonated steel slag; cement composite; supplementary cementitious material; hydration; mechanical property

0 引言

水泥生产过程的碳排放约占全球碳排放的7%,是主要的二氧化碳排放源之一^[1-2]。尽管水泥和混凝土在可预见的未来仍不可替代,但降低其生产过程中的碳排放已成为迫切需求。为此,研究者们^[3-4]开始探索通过使用辅助胶凝材料(supplementary cementitious materials, SCMs)替代部分水泥熟料来减少碳排放。与此

收稿日期:2024-12-10; 修订日期:2025-02-25

基金项目:国家自然科学基金(52308282)

作者简介:赵英良(1987—),男,博士。主要从事固废资源化利用和碳矿化方面的研究。E-mail:zhao-yingliang@outlook.com

通信作者:申培亮,博士,教授。E-mail:peiliang.shen@polyu.edu.hk

同时,钢铁行业的快速发展导致钢渣(steel slag, SS)大量积累^[5]。SS的处理面临重金属浸出和土地占用等环境挑战,其资源化利用成为急需解决的问题。目前,SS已在钢铁行业内部、道路建设和建筑材料制造等领域得到应用^[6]。特别是在建筑行业中,SS作为SCMs或混凝土骨料使用,展现了SS作为建筑材料的潜力。

SS主要由硅酸二钙(dicalcium silicate, C₂S)、铁酸二钙(dicalcium ferrite, C₂F)、石灰石和游离氧化钙/镁(f-CaO/MgO)组成,其中C₂S是主要的水化活性成分。然而,SS作为SCMs使用时存在三个主要限制因素。首先,SS反应活性较低,即使经过细磨处理,C₂S的水化活性依然难以满足工程需求。研究^[7]表明,SS会减缓石膏的消耗,阻碍钙矾石(ettringite, AFt)的形成,并显著抑制氢氧化钙(calcium hydroxide, CH)和水化硅酸钙(calcium silicate hydrate, C-S-H)的沉淀。这些因素导致SS掺入水泥基复合材料时会发生凝结时间延长和抗压强度降低等现象^[8-9]。其次,SS的体积稳定性较差。其中f-CaO和f-MgO具有较高的反应活性,在水泥水化过程中可能发生体积膨胀,导致混凝土开裂和破坏,从而影响混凝土的长期结构稳定性。最后,SS的化学成分波动较大,这在一定程度上限制了SS在工程中的广泛应用,特别是对体积稳定性要求较高的应用。

CO₂矿化具有解决SS利用中水化活性低及体积稳定性差等方面问题的潜力。SS中富含易与CO₂反应的活性成分,从而使SS具有良好的碳化活性^[10-11]。这可以解决SS中由f-CaO/MgO所导致体积稳定性差的问题。此外,SS的碳化产物以硅凝胶和碳酸钙(calcium carbonate, Cc)为主。硅凝胶具有较高的火山灰活性,能够迅速消耗水泥水化反应生成的CH并形成二次C-S-H凝胶,进而作为水化产物生成的成核位点。此外,在矿物碳化过程中形成的Cc具有更高的反应活性。因此,与SS相比,碳化钢渣(carbonated steel slag, CS)通常表现出更高的整体反应活性。

本试验通过SS合成具有高反应活性的CS,并将其应用于水泥基复合材料的制备。为全面评估CS在水泥基复合材料中的作用,系统地研究了CS对水泥基复合材料水化反应、力学性能和微观结构的影响。通过水化热测试、X射线衍射(XRD)分析、热重分析(TGA)、纳米压痕测试及扫描电子显微镜(SEM)分析等深入探讨了CS的作用机制。

1 实验

1.1 原材料

本试验中所采用的原材料为普通硅酸盐水泥(CEM I 52.5)、SS及标准砂,分别由香港青州英坭有限公司、武汉威神新材料有限公司及厦门艾思欧标准砂有限公司提供。水泥与SS的主要化学成分如表1所示。

表1 原材料的主要化学组成
Table 1 Main chemical composition of raw materials

Raw material	Mass fraction/%							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Cement	19.82	7.27	63.14	3.34	3.09	2.13	0.60	0.13
SS	14.52	2.90	33.26	28.53	0.35	5.68	0.41	0.12

1.2 碳化钢渣制备流程

在将SS用作掺合料之前,通常需要进行粉磨处理。然而,由于SS硬度较高,研磨过程往往伴随较高的能耗。本研究采用了一种机械碳化工艺,将CO₂矿化与湿法研磨相结合,通过引入CO₂以促进SS的粉磨过程。具体而言,采用直径为3 mm的钢球作为研磨介质,钢球与SS的质量比为1:1。首先,将SS与水按固液比1:1(质量比)混合,加入到球磨机中。随后,将含20%(体积分数)CO₂和80%(体积分数)N₂的混合气体以10 mL·min⁻¹·g⁻¹的流速通入球磨机中,同时启动球磨机,转速保持在500 r/min,机械碳化持续30 min。碳化结束后,将浆料从球磨机中排出,并通过离心收集固体沉淀。收集到的固体材料经干燥后用于后续试验。

1.3 水泥基复合材料样品制备

净浆样品按照表2中指定的配合比制备。固体成分与水混合搅拌5 min,确保搅拌均匀。随后,将料浆

倒入 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 立方体模具中,覆盖塑料薄膜在室温下养护24 h。拆模后将试块放入标准养护箱(20 °C, 相对湿度大于95%)继续养护至测试龄期。砂浆试样的尺寸为 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$, 水胶比为0.4:1、胶砂比为1:2, 具体的胶凝材料组成见表2。制备过程与浆体样品相同。样品在20 °C环境下养护24 h后脱模, 并继续在标准养护箱(20 °C, 相对湿度大于95%)中养护至指定测试龄期。砂浆样品主要用于测试抗压强度。为确保砂浆样品流动性的一致, 在含有CS的砂浆样品中适量加入减水剂(0.05%~1.50%, 质量分数), 以达到相似的流动度。

表2 净浆样品的配合比

Table 2 Mix proportion of paste sample

No.	Cement	Mass fraction/%	
		CS	SS
Ref.	100	0	0
CS5	95	5	0
CS10	90	10	0
CS20	80	20	0
SS5	95	0	5
SS10	90	0	10
SS20	80	0	20

1.4 测试方法

试样的抗压强度测试依据《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB/T 17671—2021)进行测量, 加载速度为0.5 mm/min。样品的凝结时间根据《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2011)进行测定。新拌浆体的流动性通过微型坍落度试验进行评估。试验中, 将新拌浆体倒入锥形模具(顶部直径36 mm, 底部直径60 mm, 高度60 mm), 然后垂直提起模具, 在提起模具30 s后, 测量浆体的扩展直径以确定其流动值。浆体的水化热通过等温量热仪(I-Cal 4000, Calmetrix)测定。测试在恒定温度(20 °C)下进行, 持续72 h。水泥基复合材料的安定性测试参照标准《水泥压蒸安定性试验方法》(GB/T 750—2024), 在压蒸釜中进行压蒸试验, 试验条件为压蒸压力(2.0 ± 0.05) MPa、时间6 h、试件尺寸 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 280\text{ mm}$ 。

在指定龄期, 将样品破碎并浸入异丙醇中浸泡72 h以终止水化。随后在40 °C下进行真空干燥, 将样品研磨至小于74 μm后用于测试。通过XRD分析水化样品的物相组成, 同时为进行定量分析, 添加了20%(质量分数)的ZnO作为内标物, 扫描范围为 $5^\circ \sim 65^\circ$, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。热重分析(TGA)使用梅特勒-托莱多TGA/DSC 3+热重分析仪进行测试, 将约5 mg的样品在氮气氛围下从30 °C加热到1 000 °C, 升温速率为15 °C/min。使用Tescan VEGA 3扫描电子显微镜(SEM)进行水化样品的微观形貌分析, 操作电压为20 kV, 将样品置于碳导电胶带上并镀金处理, 以确保导电性。水化样品的微观力学性能通过纳米压痕仪进行测试, 压痕测试在样品表面按12行×12列的网格模式系统执行, 每个压痕点间隔10 μm。

2 结果与讨论

2.1 碳化钢渣基本性质表征

图1为SS碳化前后的基本性质表征。XRD分析结果如图1(a)所示, 定量XRD(QXRD)数据详述于图1(b)。由图1(b)可知, 相比SS, CS中C₂S、C₂F及固溶体相(RO phase)的含量降低。此外, CS中的主要晶相为方解石, 约占32%(质量分数), 是SS碳化的主要产物。这些结果与图1(c)中的TG结果一致。此外, 由图1(c)中的TG曲线可以看出, CS在200 °C之前出明显的失重, 这与所形成的硅凝胶分解有关。图1(d)为SS碳化前后的FTIR分析, 由图1(d)可以看出, CS中出现了位于 $1 061\text{ cm}^{-1}$ 附近的新吸附带, 这与硅凝胶的形成有关^[12]。此外, C—O的吸附带逐渐变宽且峰强增加, 表明在碳化后形成了更多的Cc。图1(e)和(f)为SS和CS的粒度分布。由图1(e)和(f)可知, 机械碳化工艺显著细化了SS的粒度, CS中位粒径 d_{50} 为2.7 μm。

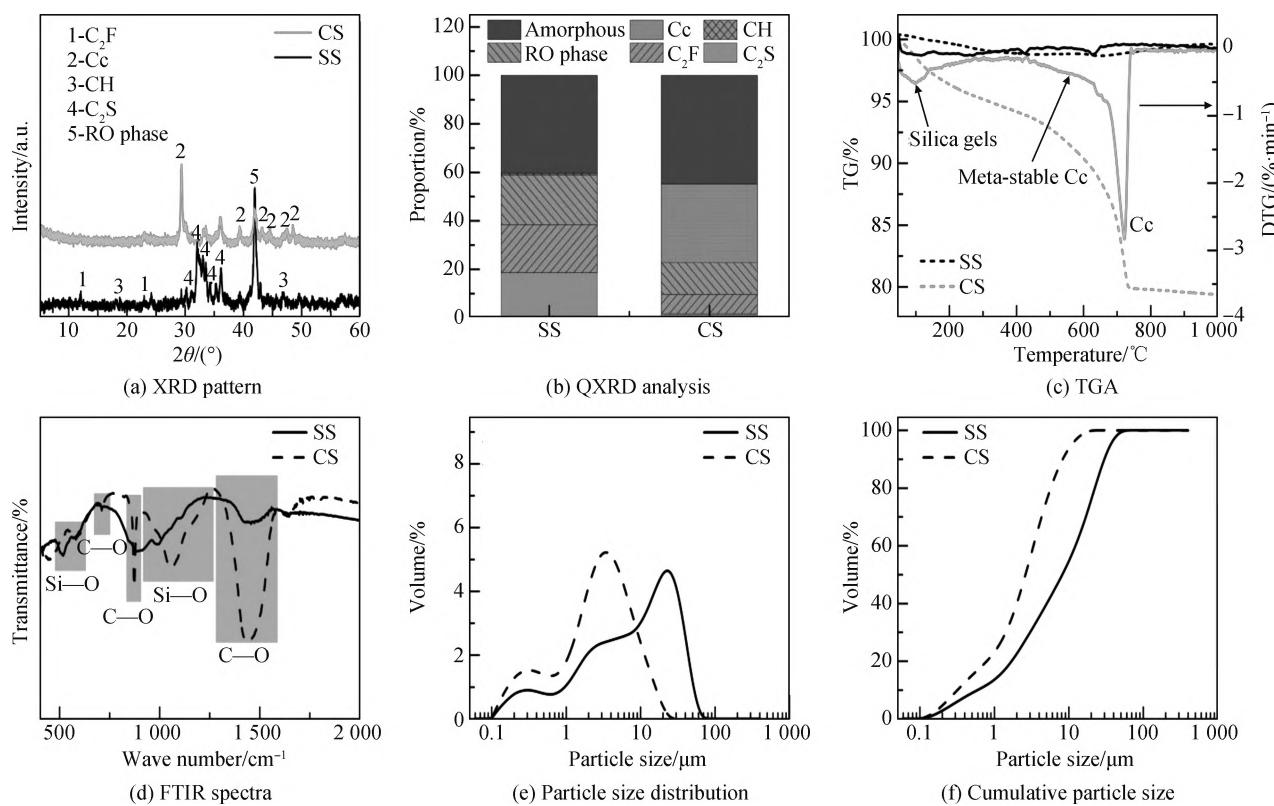


图1 钢渣与碳化钢渣的理化性能

Fig. 1 Characterization of SS and CS

2.2 水泥基复合材料抗压强度

CS 对水泥基复合材料抗压强度的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出,CS 的掺入显著提升了水泥基复合材料在不同养护龄期的抗压强度。

具体而言,在 1 d 养护龄期时,掺入 5%、10% 和 20% CS 试样的抗压强度分别达到 21.1、19.7 和 18.6 MPa,较对照组分别提升了 14.2%、6.7% 和 0.9%。随着养护龄期的延长,CS 的增强效应更为显著。至 28 d 养护龄期时,掺入 5%、10% 和 20% CS 试样的抗压强度较对照组分别提升了 19.0%、26.8% 和 14.4%。

然而,SS 的掺入对水泥基复合材料产生了负面影响。随着 SS 掺量的增加,抗压强度呈下降趋势。当 SS 掺量达到 20% 时,试样在 1、3 和 28 d 养护龄期的抗压强度分别降低了 27.5%、19.6% 和 18.8%,抗压强度降低主要归因于 SS 对水泥基体的稀释效应。

2.3 水泥基复合材料早期性能

2.3.1 流动度

图 3 为水泥基复合材料的流动度。由图 3 可见,CS 的加入显著降低了料浆的流动度,且随着 CS 掺量的增加,料浆流动度呈线性下降的趋势。相比之下,SS 对料浆流动度的影响较小。

具体而言,与对照组样品相比,添加 5% CS 使料浆的流动度降低了约 11.5%;当 CS 掺量增加至 10% 和 20% 时,料浆的流动度分别下降了约 27.0% 和 41.9%。这种现象主要归因于 CS 具有较大的比表面积,导致表面需水量增加,从而减少了体系中自由水的含量^[13]。此外,CS 中含有的超细颗粒(如硅凝胶等)易与水泥

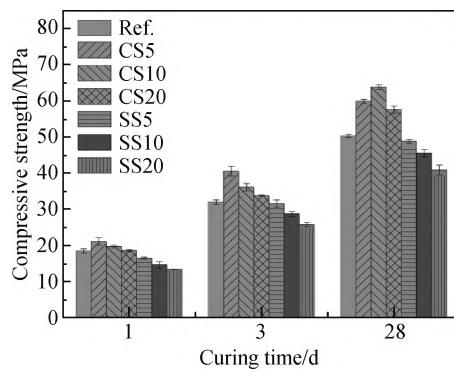


图2 水泥基复合材料的抗压强度

Fig. 2 Compressive strength of cement composites

颗粒产生静电引力,阻碍了颗粒的分散,增加了体系的黏度,进而降低了水泥浆体的流动性^[13-14]。这些结果与先前研究一致,即在水泥基复合材料中使用碳化矿物作为SCMs^[15]或纳米材料作为添加剂^[16-17]会降低水泥基复合材料流动性。

2.3.2 凝结时间

水泥基复合材料的凝结时间如图4所示。由图4可以看出,CS的加入显著加快了水泥基复合材料的凝结速率,且随着CS掺量的增加,凝结时间呈线性减少的趋势。相比之下,SS的加入略微延长了水泥基复合材料的凝结时间。

初凝时间和终凝时间分别定义为水泥浆体开始失去可塑性和完全失去可塑性的时刻^[18]。在本试验中,对照组的初凝时间为245 min,掺入5%、10%和20%的CS后,水泥基复合材料的初凝时间分别减少至约214、200和195 min,相比对照组,分别降低了约12.7%、18.4%和20.4%。CS掺入对初凝时间的加速作用主要归因于水泥基复合材料在水化初期几个小时内铝酸盐反应的加快^[15]。

水泥基复合材料的终凝时间主要由C₃S的水化反应所控制,形成的C-S-H凝胶在微观结构的发展和抗压强度的提升中发挥了重要作用。具体而言,对照组的终凝时间为316 min,掺入5%、10%和20%的CS后,水泥基复合材料的终凝时间分别缩短至约285、264和241 min。CS中含有的无定形硅凝胶具备较高的火山灰活性,通过与CH反应促进了C-S-H凝胶的快速形成。此外,CS中微米或纳米级Ce为水化产物的成核和生长提供了丰富的位点。这种协同效应加速了水泥基复合材料的凝结过程。

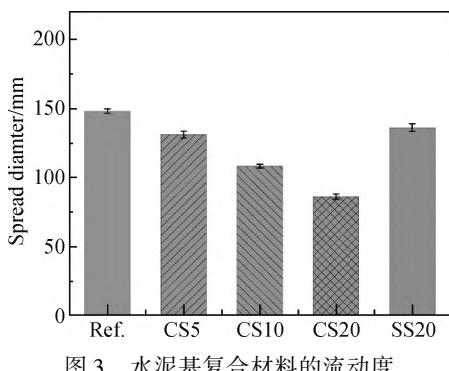


图3 水泥基复合材料的流动度

Fig. 3 Spread diameter of cement composites

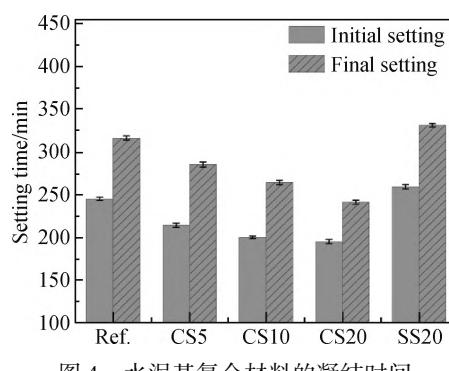


图4 水泥基复合材料的凝结时间

Fig. 4 Setting time of cement composites

2.4 水化热

图5为水泥基复合材料浆体的水化热曲线。CS的掺入显著促进了水泥基复合材料的早期水化进程,主要表现为诱导期的缩短及峰1(P1)和峰2(P2)的提前(图5(a))。这一结论还可以通过总放热量曲线(图5(b))得到进一步验证,结果显示加入CS后,总放热量显著增加。

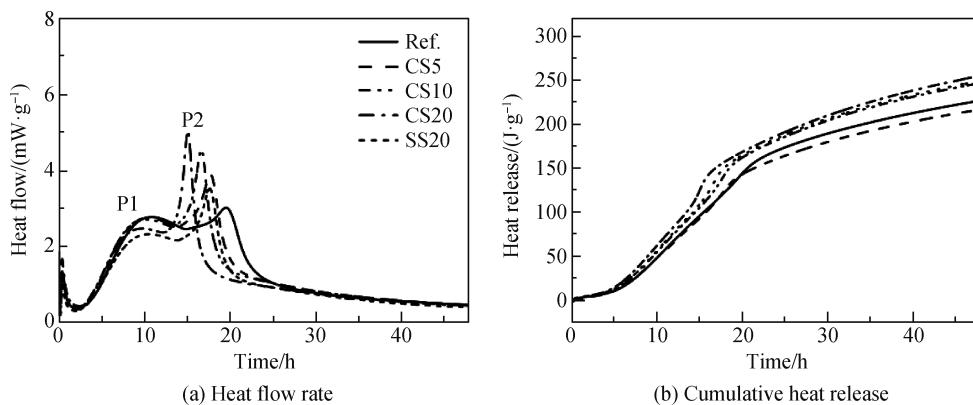


图5 水泥基复合材料的水化热

Fig. 5 Hydration heat of cement composites

P1 主要由 C_3S 的快速溶解和 C-S-H 的沉淀导致^[15]。由图 5(a)可以看出 CS 掺量低于 20% 时加速了 P1 的出现。具体来看,掺入 5% 和 10% CS 时,相较于对照组,P1 提前了约 0.8 和 1.3 h,这表明 CS 可能通过成核效应加快了 C_3S 的水化。

P2 主要源于铝酸三钙(C_3A)的快速溶解及 C-S-H 凝胶中硫酸盐脱附而导致的 AFt 沉淀^[19]。CS 的掺入使 P2 提前出现,且随着 CS 掺量的增加,P2 出现的时间愈加提前,这表明铝相的水化过程加速。具体来看,在 CS 掺量为 5% ~ 20% 时,P2 出现的时间提前了 2.5 ~ 5.0 h。作为 CS 的主要成分之一, C_c 具有较高的反应活性,其溶解产生的碳酸根离子极易与 C_3A 反应,形成了单碳铝酸盐/半碳铝酸盐(Mc/Hc),促进了 C_3A 的反应。这一结论将在后续的 XRD 和 TGA 中得到进一步验证。

2.5 反应产物

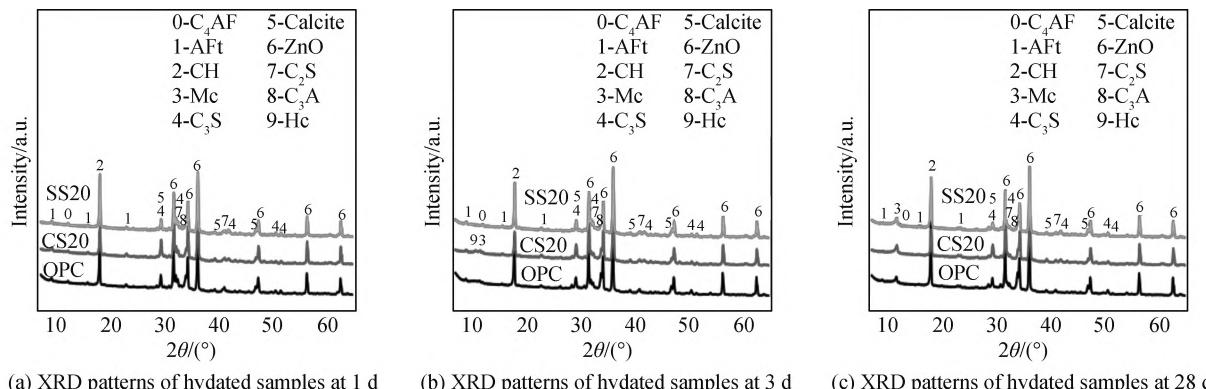
2.5.1 物相组成

图 6 为水泥基复合材料在 1 ~ 28 d 龄期的物相组成分析。由图 6(a) ~ (c) 可知,水化产物的主要晶相包括 AFt、CH、Hc、Mc。此外,即使在 28 d 龄期时,仍可以检测到未反应的熟料相成分,如 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和铁铝酸四钙(C_4AF)。CS 的加入显著促进了早期普通硅酸盐水泥(ordinary Portland cement, OPC)的水化,并有助于 Hc/Mc 相的生成。

图 6(d) ~ (f) 展示了水化样品的 QXRD。结果显示,CS 的掺入显著促进了 Hc/Mc 相的生成,特别是 Mc 相的形成。在 1 d 龄期时,OPC 样品中未检测到 Mc 相,而掺入 CS 的样品中则观察到了 Mc 相的生成。这一现象可归因于碳化过程中生成的高活性 C_c 与 C_3A 发生反应形成了 Mc。Hc 的生成速率高于 Mc,因此早期 Mc 的生成可能得益于溶液中较高的 CO_3^{2-}/Al (摩尔比)比值,这一条件为 Mc 的形成提供了更理想的环境。

图 6(g) ~ (i) 为水化样品中水泥的反应程度(degree of hydration, DoH)。从图 6(g) ~ (i) 中可以看出,在 1 d 龄期时,对照组样品的水泥反应程度约为 60.49%,样品 SS20 的水泥反应程度约为 56.94%,表明 SS 对水泥水化有抑制作用,与图 2 中的抗压强度降低的现象相符。这种抑制可能是 SS 的低反应活性所导致的稀释效应。相比之下,CS 表现出更高的反应活性,提高了水泥的反应程度。在 1 d 龄期时,CS20 中水泥的水化程度约为 65.38%,这显然超过了对照组样品中水泥的水化程度。较高的水泥反应程度有助于生成更多反应凝胶,从而促进了抗压强度的提升,这种反应活性的提升可归因于碳化过程中生成的高活性硅凝胶,这些硅凝胶能够快速消耗 CH,加速水泥水化反应。

随着养护龄期的延长,各样品中的水泥反应程度逐渐增加,值得注意的是,SS20 在 28 d 龄期时的水泥反应程度显著增加,表明 SS 所引起的稀释效在后期养护阶段变得不再明显。此外,CS20 中水泥的反应程度依然保持较高的值,这与其较高的 28 d 抗压强度相对应。



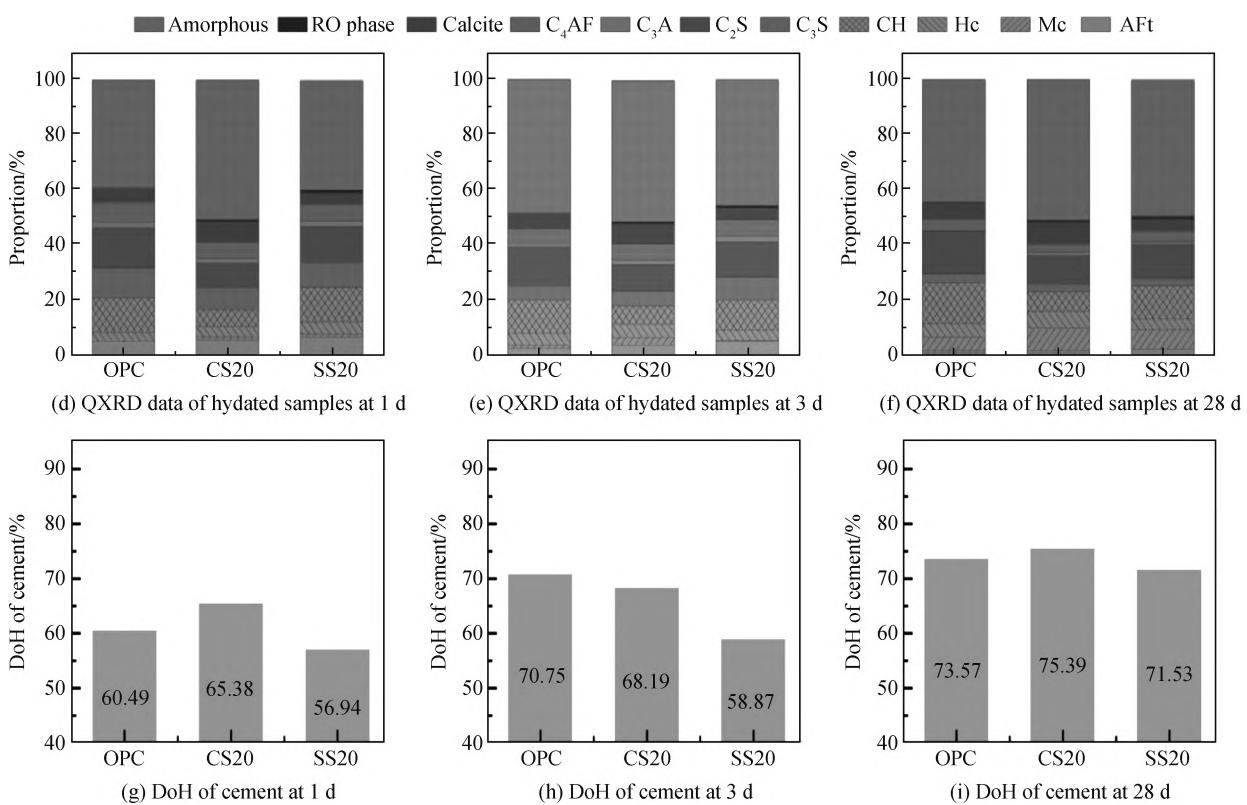


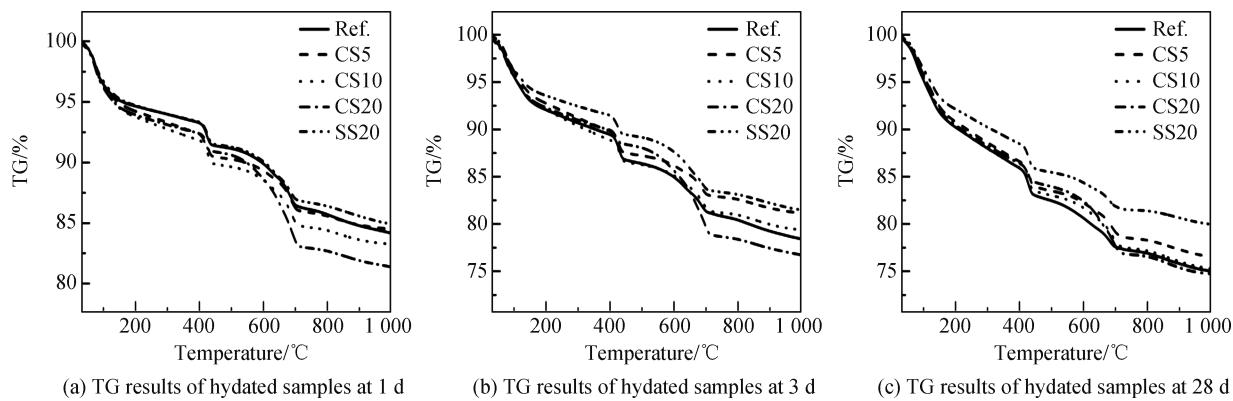
图 6 水化样品的物相组成分析

Fig. 6 Phase composition analysis of hydration samples

2.5.2 TGA

图 7(a)~(f) 为水化样品在 1~28 d 养护后的热重分析结果。由图 7 可知, 水化样品的热分解发生在三个温度范围: 40~200 °C、350~450 °C 和 500~800 °C。分别对应于水化硅(铝)酸钙(C-(A)-S-H)、AFt 及 Hc/Mc 的脱水, CH 的分解及碳酸盐的脱碳^[20]。此外, DTG 曲线显示, 含 CS20 中 Hc/Mc 相的含量较多, 与 XRD 分析结果相一致。

根据热重数据, 定量分析了 CH 含量和结合水含量, 结果如图 7(g)、(h) 所示。CS20 在各养护龄期的 CH 含量均低于 OPC, 且随着养护时间的延长, 差异愈加显著。这一现象主要归因于水泥用量的减少和硅凝胶对 CH 的消耗。此外, CS20 在 1 d 龄期时具有更高的结合水含量, 这归因于 CS 中更高的硅凝胶含量, 促使反应生成了更多的反应凝胶, 如 C-(A)-S-H 凝胶。



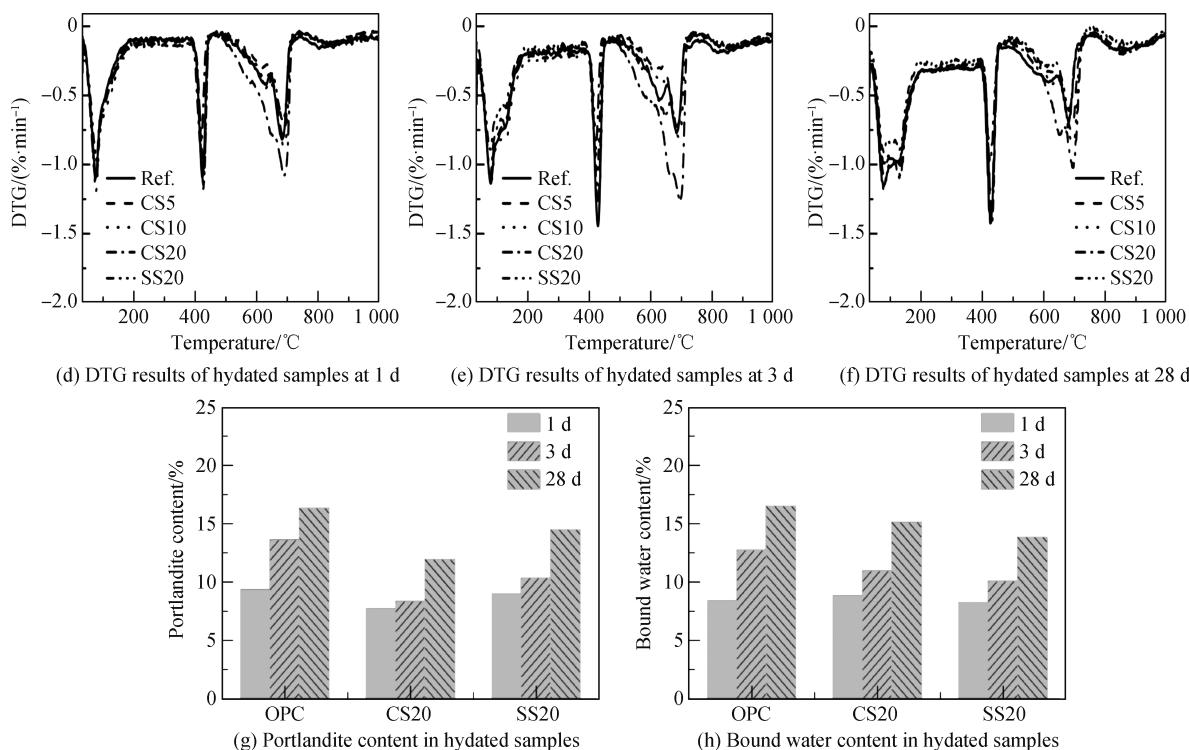


图7 水泥基复合材料水化样品的热重分析及CH、结合水含量的定量分析

Fig. 7 TGA of hydrated samples of cement composites and quantitative analysis of CH content and bound water content

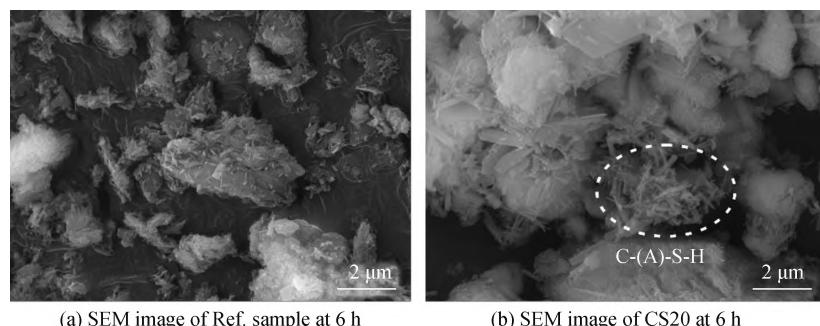
2.6 微观结构

2.6.1 SEM

图8展示了水泥基复合材料在早期养护阶段的水化形貌特征。通过SEM观察可见,对照组样品中形态不规则的水化产物稀疏分布于未水化颗粒表面,呈现出典型的水化初期特征(图8(a))。结合XRD分析和TGA结果,可以确定这些水化产物主要包括Aft、CH及低聚合度的C-(A)-S-H凝胶。这些早期水化产物的形成对水泥基体的初始结构构建起着关键作用。

值得注意的是,掺入20%CS的样品展现出显著不同的水化特征(图8(b))。在6 h水化龄期时,即可观察到大量C-(A)-S-H凝胶在颗粒表面密集生长,这表明CS的掺入显著加速了水泥的水化进程。这些早期生成的C-(A)-S-H凝胶不仅为后续水化产物的沉积提供了丰富的成核位点,还通过独特的形貌特征在颗粒间形成了有效的“桥梁”连接,从而增强了基体的整体性。这种微观结构的改变与宏观力学性能的提升具有显著的相关性,能够解释CS对水泥基复合材料早期性能的提升作用。

此外,CS对水泥基复合材料性能的提升可能源于其提供的额外成核位点及其独特的化学成分对水化动力学的促进作用。C-(A)-S-H凝胶的早期形成改变了传统水泥水化的成核-生长模式,使得水化产物能够以更有序的方式沉积,从而优化了基体的微观结构。这种结构优化不仅体现在早期强度的发展上,还可能对材料的长期耐久性产生积极影响。



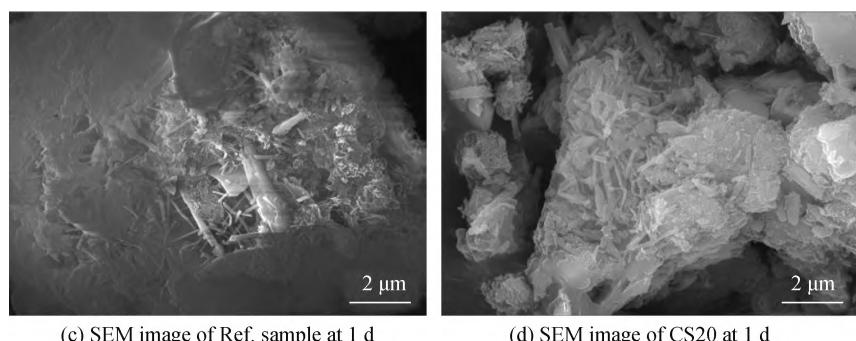


图8 水泥基复合材料水化样品的SEM照片

Fig. 8 SEM images of hydrated samples of cement composites

2.6.2 孔结构

图9(a)和(b)为压汞仪(mercury intrusion porosimeter, MIP)测试的水泥基复合材料在28 d龄期的孔径分布和累积孔体积,而图9(c)呈现了孔隙率和平均孔径(average pore size, APD)。结果显示,CS20的孔隙率和APD均低于对照组,与对照组样品相比,CS20的孔隙率和APD分别下降了约11.7%和16.71%。研究^[21]表明,孔结构对水泥基材料的力学性能起着关键作用。CS20中孔隙率和APD的降低进一步解释了CS20抗压强度优异的原因。为深入探讨孔结构的细化程度,将孔隙划分为四种尺寸范围:介孔($0 \sim < 50$ nm)、小毛细孔($50 \sim < 200$ nm)、中毛细孔($200 \sim < 1000$ nm)和大毛细孔(≥ 1000 nm)^[21],结果如图9(d)所示。由图9(d)可知,相比对照组,CS20中小孔的比例增加,大孔的比例减少。这种孔径分布的变化归因于水化过程中CS对反应凝胶的生成起到了促进作用,进而提高了孔结构的密实度。这种致密的孔结构对于提升水泥基材料的抗压强度至关重要。此外,致密的孔隙结构减少了水分侵入的通道,有助于提高材料的耐久性。

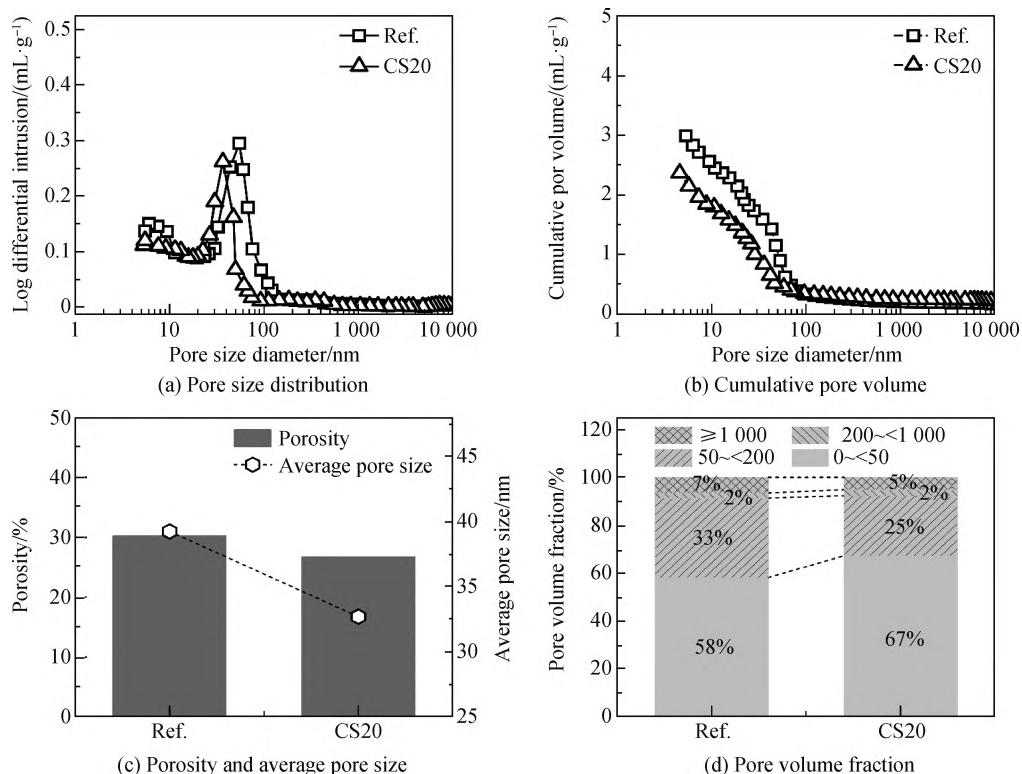


图9 水泥基复合材料水化样品的孔结构

Fig. 9 Pore structure of hydrated samples of cement composites

2.6.3 纳米压痕

采用纳米压痕仪对水化样品的弹性模量和硬度进行了测试。图10为28 d龄期时水化样品的弹性模量 E 和硬度 H 的等高线。由图10可见, $E > 60$ GPa和 $H > 3$ GPa的区域对应于未水化的水泥熟料。同时,未水化熟料周围的区域主要由C-S-H凝胶构成。水泥水化样品中的C-S-H凝胶通常根据 E 和 H 划分为低密度(LD)和高密度(HD)两种类型^[22]。紧邻未水化熟料的区域主要由HD C-S-H组成,而外层产物由LD C-S-H、AFt、Mc、Hc和孔隙构成。

E 和 H 的统计分析采用了80%置信水平的高斯聚类分析,结果如表3所示。由表3可知,掺入CS后,LD C-S-H和HD C-S-H的 E 和 H 均有所提升。添加20%CS时,与对照组相比,LD C-S-H的 E 和 H 分别提高约6.2%和16.7%,HD C-S-H的相应提高约6.0%和13.7%。这表明CS的存在显著增强了C-S-H凝胶的微观力学性能,增加了其堆积密度^[23-24]。

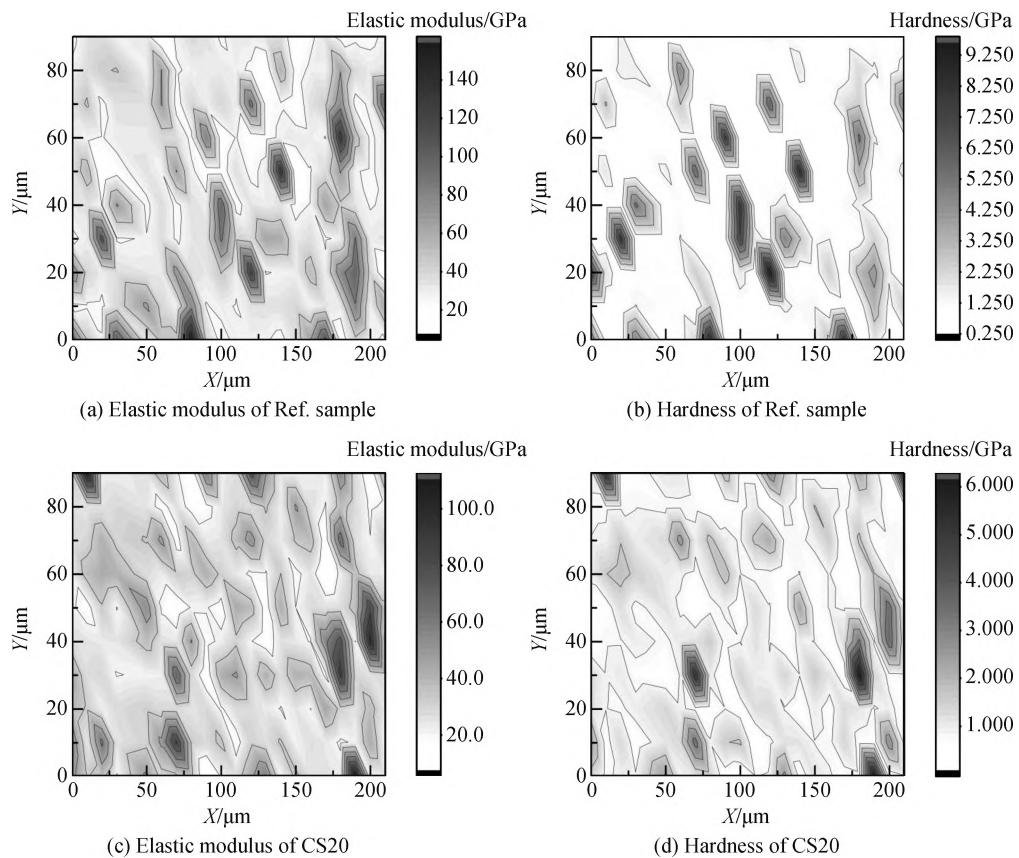


图10 水泥基复合材料水化样品28 d的弹性模量和硬度等高线

Fig. 10 Elastic modulus and hardness contour of hydrated samples of cement composites at 28 d

表3 水泥基复合材料水化样品28 d的弹性模量和硬度值

Table 3 Elastic modulus and hardness values of hydrated samples of cement composites at 28 d

Type	Property	Test value	
		Ref.	CS20
LD C-S-H	Elastic modulus/GPa	15.70	16.68
	Hardness/GPa	0.42	0.49
HD C-S-H	Elastic modulus/GPa	26.12	27.69
	Hardness/GPa	0.73	0.83

2.7 安定性测试

为探究机械碳化对SS体积稳定性的提升效应,本研究通过对比试验系统考察了CS与SS对水泥基复合材料安定性的影响。根据《水泥压蒸安定性试验方法》(GB/T 750—2024)规定,试体膨胀率小于等于

0.50%为合格基准,试验结果如表4所示。

试验结果显示,SS20的膨胀率达0.81%,超出标准限值62%;而CS20的膨胀率仅为0.29%,不仅满足标准要求,且较SS20显著降低约64.2%。这一结果表明,机械碳化过程有效提高了SS的稳定性,进而改善了水泥基复合材料的安定性。机械碳化过程中,SS中的f-CaO和f-MgO与CO₂反应生成了CaCO₃和MgCO₃,减少了SS的膨胀潜力,从而提高了体积稳定性。此外,碳化还促进了SS的水化反应,进一步改善了其微观结构和化学组成,使其在水泥基复合材料中表现出更好的安定性。

表4 水泥基复合材料安定性
Table 4 Stability of cement composites

Sample	SS20	CS20
Stability/%	0.81	0.29

2.8 钢渣活化和对性能增强的机理讨论

2.8.1 钢渣活化机理

在机械碳化过程中,SS的碳化会引起体积膨胀,对其结构转化产生显著影响。当Ca²⁺从SS基体中溶出并与CO₂反应时,会沉淀生成方解石(式(1)~(4))。这些反应不仅涉及化学转化,还伴随着SS基体中固相体积的变化。



方解石的摩尔体积(约36.4 cm³/mol)明显大于原始含钙相,如氧化钙(约14.2 cm³/mol)或硅酸二钙(约28.8 cm³/mol)。Ca²⁺与CO₃²⁻结合生成方解石的过程中,形成的晶体占据了比原始反应物更多的空间。这种体积膨胀在SS基体内产生了内部应力,导致SS基体出现微裂纹,破坏了材料的结构完整性,增加了脆性,从而使材料变得更容易进行粉磨。此外,微裂纹增加进一步促进了CO₂和水分的渗入,从而加速了碳化过程。

另一方面,SS中存在大量的RO相,其特点是高密度和高硬度,莫氏硬度为6~7。RO相与SS中的其他成分紧密交织在一起,使粉磨过程变得更加复杂。然而,在机械碳化过程中,SS与CO₂的相互作用导致原本交织的相分离。此外,其他含钙相(如C₂S和C₂F,莫氏硬度为5~6)也发生了碳化反应,这些反应生成了硬度显著降低的副产物,例如方解石(莫氏硬度约为3)。因此,经碳化处理后的SS在粉磨过程中更容易被破碎,获得更细的颗粒,且所需能量减少。

2.8.2 性能增强的机理

通过本试验结果可见,CS对水泥基材料的水化程度和抗压强度提升具有积极作用,这主要归因于CS独特的理化特性。根据图1中的结果可知,CS不仅含有高活性的硅凝胶和Cc,而且其含有的细化粒度组成使其在水泥基材料中发挥着成核剂和惰性填料的作用,作用机理如图11所示。

首先,在SS的碳化过程中,C₂S与CO₂反应生成硅凝胶和Cc,如式(3)所示。硅凝胶表现出类似于硅灰的高火山灰活性,这使其能够与水泥水化过程中生成的CH快速反应,形成C-S-H凝胶。研究^[15]报道,C-S-H凝胶通常具有较长的硅链和较高的聚合度,增强了水泥基复合材料的微观力学性能,如更高的弹性模量和硬度(见图10)。此外,C-S-H凝胶还为后续水化凝胶的生成提供了成核位点,从而加速了水泥的水化过程,促进了结构的致密化,并有助于抗压强度的提升。因此,作为矿物掺合料使用时,CS中的硅凝胶通过高火山灰活性加速了水化凝胶的沉淀,尤其是在早期阶段,促进了抗压强度的发展。

其次,石灰石作为常用的矿物掺合料,在水泥水化过程中表现出有限的反应活性,这主要是石灰石中的方解石活性较低所导致的。因此石灰石掺入水泥基材料一般用于增加水泥基材料的有效水灰比,在一定程度上促进熟料的水化反应^[25-26]。相比之下,作为SS碳化的另一个重要产物Cc具有比石灰石中的方解石更高的活性,能够与铝酸盐(尤其是C₃A)反应生成Mc/He,这一过程可通过水化热数据验证。在本试验中,CS

的加入显著促进了 Mc/Hc 的生成,如图 6 和图 7 所示。 Mc/Hc 的快速沉淀为后面水化凝胶的生成提供了成核位点,从而加速了水化凝胶的形成,并促进了抗压强度的提高。CS 中 Cc 的存在有助于稳定 AFt ,防止 AFt 转变为单硫型硫铝酸盐 (Ms),从而避免体系发生膨胀开裂,进而有效防止抗压强度的降低。

此外,CS 在制备过程中由于机械力的作用,产生了大量纳米级颗粒。这些纳米级颗粒可作为惰性填料加入水泥基复合材料中。CS 的填料效应有助于细化孔结构,从而致密化材料的微观结构,促进抗压强度的提升。

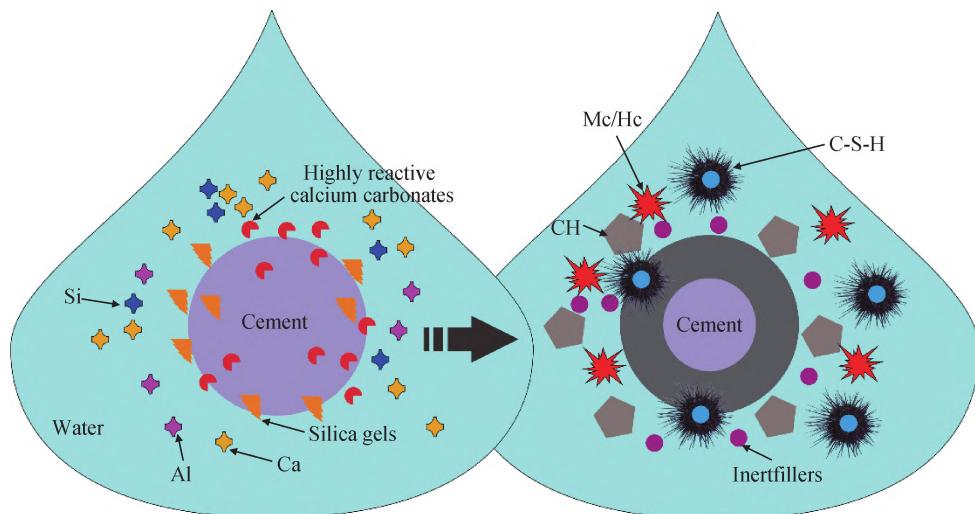


图 11 CS 在水泥基材料中的作用机理
Fig. 11 Mechanism of CS in cement composites

3 结 论

本文通过碳化将 SS 转换为高活性 CS,并系统研究了 CS 对水泥基复合材料水化行为及力学性能的影响机制,得出以下结论:

- 1) CS 的加入显著促进了水泥水化,表现为诱导期缩短,硅酸盐和铝酸盐的反应峰提前出现,且伴随峰强的增加。此外,CS 对水泥水化反应的促进作用还导致水泥基复合材料凝结时间的缩短。
- 2) CS 的掺入显著提高了水泥基复合材料的抗压强度。掺入 20% CS 时,1 和 28 d 的抗压强度分别增加约 0.9% 和 14.4%。然而,较高的 CS 掺量对早期强度的提升具有不利影响。
- 3) CS 的掺入显著提高了水泥的反应程度,生成了更多的水化凝胶,从而有助于形成更致密的微观结构并提升微观力学性能,促进抗压强度的增长。此外,CS 的加入还促进了 Mc/Hc 相的生成,有助于进一步增强水泥基复合材料的力学性能。
- 4) CS 对水泥基材料的水化和抗压强度提升主要归因于 CS 独特的理化特性。一方面,CS 中含有高活性的硅凝胶和 Cc ,这些高活成分促进了水泥的水化反应;另一方面,CS 中的微纳米颗粒作为成核剂和惰性填料,能够改善水泥基材料的微观结构,进一步提升其抗压强度。

参 考 文 献

- [1] 崔莹莹,何健辉,吕民望,等. 可完全循环水泥砂浆配料制备贝利特水泥熟料的性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(9): 3348-3358.
CUI Y Y, HE J H, LYU M W, et al. Performance of belite cement clinker from completely recyclable cement mortars [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024, 43(9): 3348-3358 (in Chinese).
- [2] 王亚丽,赵馨宇,蒙万友,等. 水泥浆拌和固化二氧化碳对水泥性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(9): 3109-3117.
WANG Y L, ZHAO X Y, MENG W Y, et al. Effect of cement paste mix sequestration carbon dioxide on cement properties [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024, 43(9): 3109-3117 (in Chinese).
- [3] BENTZ D P, FERRARIS C F, JONES S Z, et al. Limestone and silica powder replacements for cement: early-age performance [J]. Cement and

- Concrete Composites, 2017, 78: 43-56.
- [4] BENTZ D P, SATO T, DE LA VARGA I, et al. Fine limestone additions to regulate setting in high volume fly ash mixtures[J]. Cement and Concrete Composites, 2012, 34(1): 11-17.
- [5] 李超, 姜运良, 李绍勇, 等. 钢渣细集料对水泥稳定砂岩基层路用性能影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(3): 1172-1180.
- LI C, JIANG Y L, LI S Y, et al. Effect of steel slag fine aggregate on road performance of cement stabilised sandstone base layer[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024, 43(3): 1172-1180 (in Chinese).
- [6] 王成刚, 刘耀伟, 王帅, 等. 钢渣双掺混凝土力学与耐久性能试验研究: 水泥钢渣稳定土的路用性能研究与工程应用[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(4): 1472-1481.
- WANG C G, LIU Y W, WANG S, et al. Mechanical properties and durability of double-doped steel slag concrete[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024, 43(4): 1472-1481 (in Chinese).
- [7] ZHUANG S Y, WANG Q. Inhibition mechanisms of steel slag on the early-age hydration of cement[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 140: 106283.
- [8] MARTINS A C P, FRANCO DE CARVALHO J M, COSTA L C B, et al. Steel slags in cement-based composites: an ultimate review on characterization, applications and performance[J]. Construction and Building Materials, 2021, 291: 123265.
- [9] WANG Q, YANG J W, YAN P Y. Cementitious properties of super-fine steel slag[J]. Powder Technology, 2013, 245: 35-39.
- [10] 吴跃东, 阎文, 岳昌盛, 等. 钢渣碳酸化及微生物矿化提升技术的理论研究与应用探索[J]. 环境工程, 2024, 42(3): 171-175.
- WU Y D, LYU W, YUE C S, et al. Theoretical research and application of carbonation and microbial mineralization of steel slag [J]. Environmental Engineering, 2024, 42(3): 171-175 (in Chinese).
- [11] 郑旭帆, 黄艳, 徐冬, 等. 碱性固废 CO₂ 矿化利用技术工程应用进展[J/OL]. 洁净煤技术, 2024: 1-14. (2024-07-31) [2024-11-30]. <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=JJMS20240729009&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
- ZHENG X F, HUANG Y, XU D, et al. Alkaline solid waste CO₂ mineralization utilization technology engineering application progress[J/OL]. China Industrial Economics, 2024: 1-14. (2024-07-31) [2024-11-30]. <https://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=JJMS20240729009&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ> (in Chinese).
- [12] LU B, SHI C J, ZHANG J K, et al. Effects of carbonated hardened cement paste powder on hydration and microstructure of Portland cement[J]. Construction and Building Materials, 2018, 186: 699-708.
- [13] BERRA M, CARASSITI F, MANGIALARDI T, et al. Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes[J]. Construction and Building Materials, 2012, 35: 666-675.
- [14] GASHTI M P, MORADIAN S, RASHIDI A, et al. Dispersibility of hydrophilic and hydrophobic nano-silica particles in polyethylene terephthalate films: evaluation of morphology and thermal properties[J]. Polymers and Polymer Composites, 2015, 23(5): 285-296.
- [15] PENG L G, JIANG Y, BAN J X, et al. Mechanism underlying early hydration kinetics of carbonated recycled concrete fines-ordinary Portland cement (CRCF-OPC) paste[J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 144: 105275.
- [16] GHAFARI E, COSTA H, JÚLIO E, et al. The effect of nanosilica addition on flowability, strength and transport properties of ultra high performance concrete[J]. Materials & Design, 2014, 59: 1-9.
- [17] LIU M Q, ZHOU X M, HOU P K, et al. Effects of colloidal nano SiO₂ on the hydration and hardening properties of limestone calcined clay cement (LC3)[J]. Construction and Building Materials, 2024, 411: 134371.
- [18] TAO Y X, RAHUL A V, LESAGE K, et al. Stiffening control of cement-based materials using accelerators in inline mixing processes: possibilities and challenges[J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 119: 103972.
- [19] ZUNINO F, SCRIVENER K. The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 140: 106307.
- [20] 张琰, 黄业胜, 刘佳龙, 等. 硫铝酸盐水泥对硅酸盐水泥早期水化和力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(10): 3552-3560 + 3594.
- ZHANG Y, HUANG Y S, LIU J L, et al. Effect of sulphoaluminate cement on early hydration and mechanical properties of Portland cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024, 43(10): 3552-3560 + 3594 (in Chinese).
- [21] LU J X, SHEN P L, ZHANG Y Y, et al. Early-age and microstructural properties of glass powder blended cement paste: improvement by seawater[J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 122: 104165.
- [22] CONSTANTINIDES G, ULM F J. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: results from nanoindentation and micromechanical modeling[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(1): 67-80.
- [23] LYU H X, HAO L C, ZHANG S P, et al. High-performance belite rich eco-cement synthesized from solid wastes: raw feed design, sintering temperature optimization, and property analysis[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2023, 199: 107211.

(下转第 1327 页)

- [13] 伍勇华, 匡玉峰, 易 昂, 等. 钢渣粉低液固比固碳工艺及固碳钢渣粉对水泥基材料性能的影响[J]. 材料导报, 2024, 38(13): 159-166.
- WU Y H, KUANG Y F, YI A, et al. Low liquid-solid ratio carbon fixation process with steel slag powder and the effect of carbon fixation steel slag powder on the properties of cement-based materials[J]. Materials Reports, 2024, 38(13): 159-166 (in Chinese).
- [14] FANG Y F, SU W, ZHANG Y Z, et al. Effect of accelerated precarbonation on hydration activity and volume stability of steel slag as a supplementary cementitious material[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2022, 147(11): 6181-6191.
- [15] WANG K, QIAN C X, WANG R X. The properties and mechanism of microbial mineralized steel slag bricks[J]. Construction and Building Materials, 2016, 113: 815-823.
- [16] ZHANG X, QIAN C X, MA Z Y, et al. Study on preparation of supplementary cementitious material using microbial CO₂ fixation of steel slag powder[J]. Construction and Building Materials, 2022, 326: 126864.
- [17] 郭若楠, 易臻伟, 王 涛, 等. 二氧化碳养护混凝土活性组分固碳率评价方法[J]. 化工进展, 2022, 41(5): 2722-2732.
- GUO R N, YI Z W, WANG T, et al. Assessment method of CO₂ uptake ratio of carbonation-cured concrete based on reactive compositions[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(5): 2722-2732 (in Chinese).
- [18] PAN S Y, CHEN Y H, CHEN C D, et al. High-gravity carbonation process for enhancing CO₂ fixation and utilization exemplified by the steelmaking industry[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(20): 12380-12387.
- [19] XUAN D X, ZHAN B J, POON C S, et al. Carbon dioxide sequestration of concrete slurry waste and its valorisation in construction products[J]. Construction and Building Materials, 2016, 113: 664-672.
- [20] ABE Y, IIZUKA A, NAGASAWA H, et al. Dissolution rates of alkaline rocks by carbonic acid: influence of solid/liquid ratio, temperature, and CO₂ pressure[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013, 91(5): 933-941.

(上接第 1318 页)

- [24] ZHAN B J, XUAN D X, POON C S, et al. Multi-scale investigation on mechanical behavior and microstructural alteration of C-S-H in carbonated Alite paste[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 144: 106448.
- [25] 苏维维, 赫海平, 刘文生, 等. 石灰石粉替代粉煤灰对机制砂混凝土性能的影响[J]. 混凝土世界, 2024(9): 30-34.
- SU W W, HE H P, LIU W S, et al. The effect of limestone powder replacing fly ash on the performance of mechanized sand concrete[J]. China Concrete, 2024(9): 30-34 (in Chinese).
- [26] 陈 登, 王爱国, 莫立武, 等. 白云石粉对水泥基材料性能影响的研究进展[J]. 中国矿业, 2023, 32(5): 138-145.
- CHEN D, WANG A G, MO L W, et al. Research progress of the effect of dolomite powder on the properties of cement-based materials[J]. China Mining Magazine, 2023, 32(5): 138-145 (in Chinese).