

DOI :10.3876/j.issn.1000-1980.2010.01.015

碱磷渣胶凝材料硬化浆体及其与骨料界面结构

陈逸群,方永浩,贾丽丽,卢飞峰

(河海大学材料科学与工程学院,江苏 南京 210098)

摘要:为研究碱磷渣胶凝材料的高强机理,用扫描电子显微镜研究了碱磷渣胶凝材料硬化浆体结构及其与骨料界面的结构,用压汞法研究了硬化浆体孔结构,并与硅酸盐水泥浆体的结构进行了对比.结果表明,与硅酸盐水泥浆体相比,碱磷渣胶凝材料浆体结构非常致密,孔隙率很低,孔径细小,浆体与骨料界面结构紧密,不存在如硅酸盐水泥浆体与骨料界面区常存在的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 定向生长及较非界面区疏松的情况.

关键词:磷渣 碱磷渣胶凝材料 浆体 浆体-骨料界面 结构

中图分类号:TU528 文献标识码:A 文章编号:1000-1980(2010)01-0072-04

磷渣是电炉法制取黄磷过程中产生的工业废渣,主要成分为 CaO 和 SiO_2 ,含有少量可溶性磷和氟,其大量堆积会对周边环境造成极大影响,综合利用磷渣在经济、资源和环境各方面均有重要意义.目前磷渣主要用于生产水泥和制备混凝土^[1-7].已有研究表明,用磷渣粉加水玻璃可制备凝结时间正常、力学性能好、耐蚀性和抗冻性能均显著优于硅酸盐水泥的碱激发胶凝材料^[8-10],制备碱磷渣胶凝材料可望成为经济有效利用磷渣的途径.

胶凝材料的性能与其形成的浆体结构密切相关,而其砂浆和混凝土性能同时又决定于浆体-骨料界面结构,研究碱磷渣胶凝材料浆体结构及其与骨料界面的结构特征对阐明胶凝材料性能发展相关机理具有重要作用.本文采用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy,SEM)和压汞仪(mercury intrusion porosimeter,MIP)研究了碱磷渣胶凝材料浆体及其与骨料界面结构及孔结构特征,并与硅酸盐水泥浆体结构特征进行对比,以阐明碱磷渣胶凝材料的高强机理.

1 试验原材料与方法

1.1 原材料

试验用磷渣系云南三聚磷酸钠厂排出的急冷渣,其化学组成见表 1.使用时磷渣粉磨至勃氏比表面积 $395 \text{ m}^2/\text{kg}$.水玻璃系南京化工厂产品,模数为 3.27,使用时加水稀释后加 NaOH 调制成模数为 1.4 的稀水玻璃.对比用硅酸盐水泥为中国水泥厂海螺牌 P·II 42.5 级水泥,其比表面积为 $325 \text{ m}^2/\text{kg}$, SO_3 质量分数 $w(\text{SO}_3)$ 为 2.32%,由表 1 所列化学组成的熟料磨得.用 ISO 标准砂制备碱磷渣胶凝材料和硅酸盐水泥的胶砂强度试验用试件.为便于观察胶凝材料与骨料的界面结构,用从河砂筛取的粒径为 1.25 ~ 2.5 mm 的砂粒制备砂浆试样.

表 1 磷渣和硅酸盐水泥熟料的化学组成

Table 1 Chemical composition of phosphorous slag and Portland cement clinker %

材料	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{F}^-)$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)$	$w(\text{Na}_2\text{O})$	$w(\text{K}_2\text{O})$	$w(\text{烧失量})$
磷渣	41.23	4.40	4.87	44.06	0.27	2.73	1.44			1.70
硅酸盐水泥熟料	21.44	4.95	3.54	64.30	1.39		0.06	0.28	0.62	

1.2 试验方法

碱磷渣胶凝材料制备时,稀水玻璃掺量按水玻璃中的 Na_2O 计为磷渣粉质量的 6%.按 GB/T 1346—2001

收稿日期:2009-02-17

基金项目:江苏省自然科学基金(BK2009345) 江苏省大学生创新训练计划基金(S2007011)

作者简介:陈逸群(1985—),男,湖北黄冈人,硕士研究生,主要从事新型建筑材料研究. E-mail:casol1123@163.com

《水泥标准时间用水量、凝结时间、安定性检验方法》确定碱磷渣胶凝材料和硅酸盐水泥的标准稠度用水量,制备标准稠度水泥浆体,测定凝结时间,并成型成 20 mm × 20 mm × 20 mm 净浆试块;胶砂强度试验按 GB/T 17671《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》进行;用于 SEM 观察的砂浆试样胶砂比为 1.0,用标准稠度浆体加饱和面干砂搅拌 2 min 制得,成型成 20 mm × 20 mm × 20 mm 砂浆试块.所有试件在 (20 ± 1) °C、相对湿度大于 90% 的养护箱中养护 24 h 后脱模,继续养护至设定龄期.净浆和砂浆试件用凿子凿成约 5 mm 的颗粒,用无水乙醇终止水化,再在 50 °C 下烘 6 h,用于扫描电镜观察浆体及浆体-骨料界面的显微结构,用 MIP 测定硬化浆体孔结构.

2 试验结果与讨论

2.1 物理力学性能

表 2 是碱磷渣胶凝材料和硅酸盐水泥的标准稠度用水量、凝结时间和胶砂强度测定结果.从表 2 可以看出,与硅酸盐水泥相比,碱磷渣胶凝材料的凝结时间较短,各龄期抗折强度与硅酸盐水泥相当,而抗压强度显著高于后者,3 d 龄期的胶砂抗压强度就达到了 32.1 MPa,28 d 龄期的胶砂抗压强度高达 96.5 MPa.

表 2 碱磷渣胶凝材料和硅酸盐水泥的物理力学性能

Table 2 Physical and mechanical properties of alkali-activated phosphorous slag cement and Portland cement

原材料	标准稠度 用水量/%	凝结时间/min		抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
		初凝	终凝	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
碱磷渣胶凝材料	24.3	90	110	4.9	7.6	8.8	32.1	74.6	96.5
硅酸盐水泥	25.8	125	195	4.6	7.2	8.9	24.4	35.4	48.5

2.2 硬化浆体孔结构

表 3 是用 MIP 测得的碱磷渣胶凝材料和硅酸盐水泥硬化浆体的孔结构.随着龄期的延长,硅酸盐水泥和碱磷渣胶凝材料硬化浆体的总孔隙率均降低,孔径逐步细化.各龄期硬化碱磷渣胶凝材料浆体的总孔隙率和平均孔径均小于对应龄期的硬化

表 3 碱磷渣胶凝材料和硅酸盐水泥硬化浆体的孔隙率与孔径分布

Table 3 Porosities and pore sizes of alkali-activated phosphorous slag cement and Portland cement paste

试样	龄期/ d	孔隙率/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径分布/%			
			< 10 nm	10 ~ 100 nm	100 ~ 1 000 nm	1 000 ~ 5 000 nm
碱磷渣胶凝材料试块	3	0.16	22.30	25.24	11.24	41.22
	28	0.10	57.10	29.30	9.20	4.40
硅酸盐水泥试块	3	0.26	13.54	41.14	13.88	31.44
	28	0.16	42.30	30.30	19.00	8.40

硅酸盐水泥浆体,但早期(3 d)硬化碱磷渣胶凝材料浆体大于 1 μm 的孔隙率较大,可能是由于碱磷渣胶凝材料试样干燥处理时形成了细裂纹.水化 28 d 后硬化碱磷渣胶凝材料浆体不仅总孔隙率较硅酸盐水泥浆体小得多,孔径大于 1 μm 的大孔无论是绝对孔隙率还是占总孔隙率的百分数均小于硅酸盐水泥浆体.

2.3 硬化浆体显微结构

图 1 是各龄期硬化碱磷渣胶凝材料和硅酸盐水泥浆体的 SEM 像.硅酸盐水泥浆体水化 3 d 后,结构还比较疏松,其中存在大量未水化的水泥颗粒和较大孔隙.随着龄期的延长,水化产物不断增加,浆体结构不断致密化.水化 28 d 的水泥浆体,水化比较完全,无明显的大颗未水化水泥,而作为主要水化结晶产物的 Ca(OH)₂ 大量存在.

硬化碱磷渣胶凝材料浆体水化 3 d 后,结构就已经非常致密,但硬化浆体中存在大量宽度达 1 μm 左右的微裂纹,这也验证了 MIP 测得的大于 1 μm 的孔隙率较大的结果.这是由于碱磷渣胶凝材料水化产物主要为铝硅酸盐凝胶,与其他碱胶凝材料一样,干燥收缩较大^[11],而水化 3 d 试样的强度,特别是抗拉强度相对较低,试样干燥处理时容易形成干缩裂纹.随着水化龄期的延长,浆体结构愈加致密,水化 28 d 的硬化碱磷渣胶凝材料浆体,结构已非常致密.由于 28 d 龄期的硬化碱磷渣胶凝材料浆体的抗拉强度已较高,具有较高的抗拉限裂能力,干燥后形成裂纹也大大降低,试样中未观察到明显的裂纹.

2.4 硬化浆体与骨料界面结构

图 2 是各龄期硬化碱磷渣胶凝材料和硅酸盐水泥砂浆中浆体与骨料界面的 SEM 像.水化 3 d 的硅酸盐

水泥砂浆,浆体与骨料界面结构比较疏松.随着水化龄期的延长,浆体与骨料的结合不断改善,界面浆体结构趋于致密.但从水化 28 d 的试样可以看出,浆体与骨料界面存在大量定向生长的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体,同时与骨料界面处的水泥浆体结构不如远离界面的非界面区浆体致密,即浆体与骨料间存在弱连接的“过渡区”^[12].

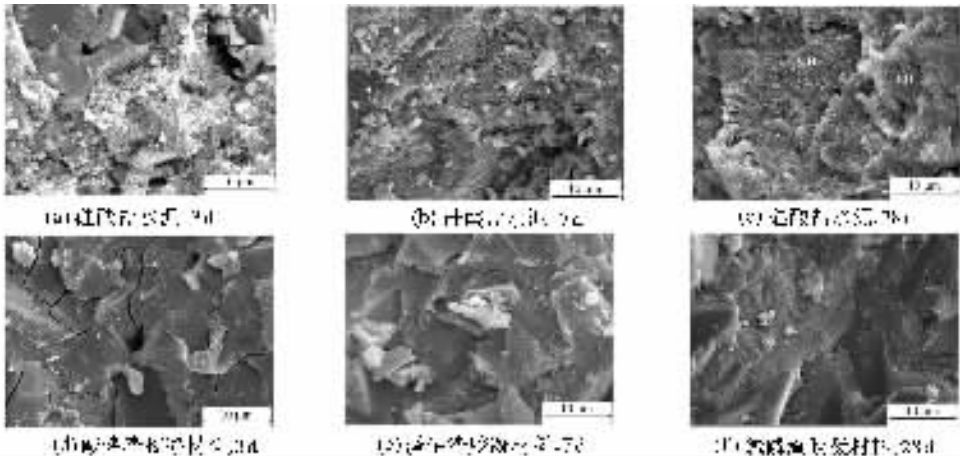


图1 不同水化龄期碱磷渣胶凝材料和硅酸盐水泥浆体的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of alkali-activated phosphorous slag cement and Portland cement pastes hydrated for different ages

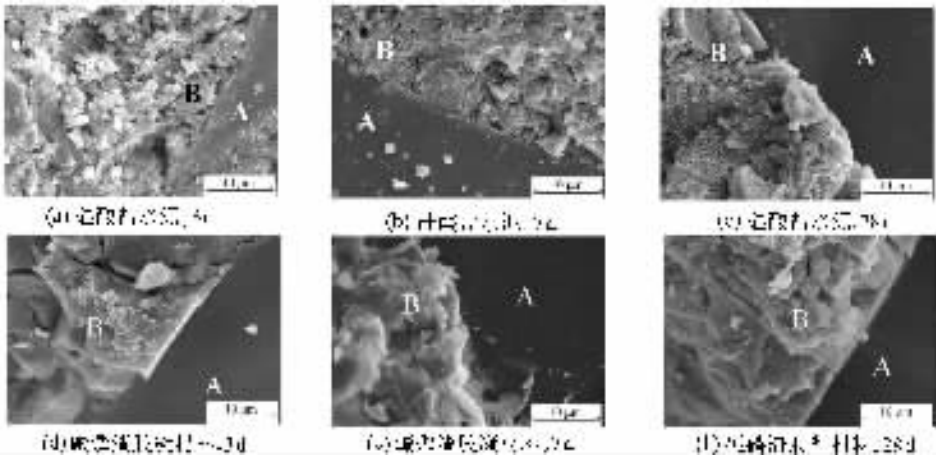


图2 不同水化龄期碱磷渣胶凝材料和硅酸盐水泥浆体与骨料界面的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of paste-aggregate interfaces of alkali-activated phosphorous slag cement and Portland cement hydrated for different ages

碱磷渣胶凝材料浆体与骨料的结合非常紧密,各龄期的砂浆试样中,浆体与骨料间的结合非常紧密,不存在像硅酸盐水泥砂浆中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 定向生长和较非界面区疏松的弱连接情况.碱磷渣胶凝材料及其砂浆浆体结构致密,孔隙率低,浆体与骨料界面结合紧密,这就是碱磷渣胶凝材料强度高于硅酸盐水泥的本质所在.从图 2 还可看出,水化 3 d 后的碱磷渣胶凝材料砂浆,浆体虽然还存在微裂纹,但数量大大减少,而水化 28 d 的碱磷渣胶凝材料砂浆,也就几乎看不到因干燥收缩引起的微裂纹.对碱磷渣胶凝材料来说,只要采用合适的骨料,同时浇筑后给予足够时间的湿养护,是可以避免收缩开裂的.

3 结 论

- a. 与硅酸盐水泥浆体相比,碱磷渣胶凝材料浆体结构致密,孔隙率很低,孔径细小,具有较好的力学性能.
- b. 浆体与骨料界面结构紧密,不存在如硅酸盐水泥浆体与骨料界面区常存在的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 定向生长及较非界面区疏松的情况.

参考文献:

[1] 周永生,张礼华.大掺量磷渣窑灰复掺水泥的研究[J].硅酸盐通报,2008,27(2):292-296;300. (ZHOU Yong-sheng,ZHANG Li-

- hua. Study on the large content phosphorus slag-cement kiln dust cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2008, 27(2): 292-296, 300. (in Chinese))
- [2] 张礼华,周永生. 大掺量磷渣硅酸盐水泥的试验研究[J]. 水泥工程, 2008(1): 30-83 36. (ZHANG Li-hua, ZHOU Yong-sheng. Experimental research on high-phosphorous-slag portland cement[J]. Cement Engineering, 2008(1): 30-83 36. (in Chinese))
- [3] 陈霞,方坤河,曾力. 磷渣粉在水泥基材料中的最佳理论掺量的研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(1): 1-5. (CHEN Xia, FANG Kun-he, ZENG Li. The optimal theoretical content of phosphorus slag powder in cement-based materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28(1): 1-5. (in Chinese))
- [4] 徐迅,卢忠远,严云. 磷渣混合材对水泥物理力学性能的影响[J]. 新世纪水泥导报, 2009, 15(1): 31-34. (XU Xun, LU Zhong-yuan, YAN Yun. Influence of phosphorus-slag admixture on the physical and mechanical properties of cement[J]. Cement Guide for New Epoch, 2009, 15(1): 31-34. (in Chinese))
- [5] 程麟,盛广宏,皮艳灵. 磷渣对硅酸盐水泥凝结时间的影响及机理[J]. 南京工业大学学报:自然科学版, 2004, 26(5): 5-9. (CHENG Lin, SHENG Guang-hong, PI Yan-ling. Influence of phosphorous slag on the setting time of portland cement and its mechanism analysis[J]. Journal of Nanjing University of Technology: Natural Sciences, 2004, 26(5): 5-9. (in Chinese))
- [6] 戈雪良,曾力,方坤河,等. 磷渣粉对水工混凝土性能的影响[J]. 水力发电学报, 2008, 27(2): 84-88. (GE Xue-liang, ZENG Li, FANG Kun-he, et al. Influence of phosphorus-slag on properties of hydraulic concrete[J]. Journal of Hydroelectric Engineering, 2008, 27(2): 84-88. (in Chinese))
- [7] 石妍,李家正,杨华全. 掺磷渣粉全级配混凝土性能试验研究[J]. 长江科学院院报, 2009, 26(3): 53-56. (SHI Yan, LI Jia-zheng, YANG Hua-quan. Experimental study on full-graded concrete properties with phosphorus slag power[J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2009, 26(3): 53-56. (in Chinese))
- [8] 程麟,朱成桂,盛广宏,等. 碱磷渣水泥的力学性能及显微结构[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(5): 604-609. (CHENG Lin, ZHU Cheng-gui, SHENG Guang-hong, et al. Mechanical properties and microstructures of alkali-activated phosphorous slag cement[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(5): 604-609. (in Chinese))
- [9] 方永浩,王成,朱丹红,等. 碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料的性能研究[J]. 河海大学学报:自然科学版, 2007, 35(5): 549-552. (FANG Yong-hao, WANG Cheng, ZHU Dan-hong, et al. Performance of alkali-activated phosphor slag-fly ash cementitious material[J]. Journal of Hohai University: Natural Sciences, 2007, 35(5): 549-552. (in Chinese))
- [10] 方永浩,毛哲军,王成,等. 碱-磷渣-粉煤灰胶凝材料的性能与硬化浆体结构[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(4): 451-455. (FANG Yong-hao, MAO Zhe-jun, WANG Cheng, et al. Performance of alkali-activated phosphor slag-fly ash cement and the microstructure of its hardened paste[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(4): 451-455. (in Chinese))
- [11] MELO NETO A A, CINCOTTO M A, REPETTE W. Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement[J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(4): 565-574.
- [12] TAYLOR H F W. Cement chemistry[M]. 2nd ed. London: Thomas Telford Publishing, 1997: 351.

Hardened paste of alkali-activated phosphorous slag cement and structure of paste-aggregate interface

CHEN Yi-qun, FANG Yong-hao, JIA Li-li, LU Fei-feng

(College of Material Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: In order to study the high-strength mechanism of alkali-activated phosphorous slag cement, the structures of the alkali-activated phosphorous cement paste and the paste-aggregate interface were studied using scanning electron microscopy, and the pore structure of the hardened paste was investigated using a mercury intrusion porosimeter. These features were compared with those of Portland cement paste. The results show that the structure of the alkali-activated phosphorous cement paste is dense with low porosity and a small pore size, compared with that of the Portland cement paste. The paste is tightly connected with aggregate, and there was no orderly development of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ crystals and a relatively looser structure at the paste-aggregate interface, which usually exists in Portland cement paste.

Key words: phosphorous slag; alkali-activated phosphorous slag cement; paste; paste-aggregate interface; structure