

# 矿渣和石膏混合制备墙体材料的试验研究

李建锡, 舒艺周, 唐霜露, 卢凯芳

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 以大量的石膏和矿渣为原料, 适当掺入水泥和其他组分制备不同配比的试块, 选择凝结时间合理且强度较高的一组试块进行 XRD 分析和 SEM 照片分析. 研究表明配比为矿渣:石膏:水泥 = 48:40:12 水灰比为 0.42 的试块性能最好. 由于水泥、矿渣以及其他添加剂的加入, 能够很好地调节墙体材料的耐水性. 矿渣中含有 Si 和 Al 通过石膏的激发作用, 石膏与矿渣中的 Al 形成钙矾石, 钙矾石呈凝胶状态, 具有很好的强度和耐水性.

**关键词:** 墙体材料; 石膏; 矿渣; 钙矾石

中图分类号: TU 511/59 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2009)04-0010-04

## Experimental Study on Mural Material with Gypsum and Slag

LI Jian-xi, SHU Yi-zhou, TANG Shuang-lu, LU Kai-fang

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract** Gypsums and slag are used as raw materials mixed with cement and other components to prepare different proportioning test blocks, one of which, due to its reasonable setting time and higher intensity, is then chosen for the XRD analysis and the SEM picture analysis. It is shown through the results that the performance of the test block is best when the proportioning of slag: gypsum: cement is 48:40:12, and the W/C is 0.42. As a result of adding cement, slag, and other additives, water resistance of mural materials is improved greatly. Aft is formed from gypsum and Al in slag by trigger action of gypsum, which is in the gel state and has good intensity and water resistance.

**Key words** mural material; gypsum; slag; Aft

### 0 前言

墙体材料在建筑业中占有极其重要的位置, 是房屋建筑中的主体材料. 我国几千年以来的传统墙体材料都是粘土实心砖, 它的产量在 90% 以上<sup>[1]</sup>. 目前传统材料仍然占据主导地位, 存在着产业结构落后、生产能耗高、污染环境等问题. 如何抓住全面推进建筑节能的机遇, 科学制定发展战略, 积极改造和提升传统墙体材料产业, 促进新型墙体材料快速发展, 不仅是住宅产业现代化发展的需要, 也是节约能源, 减少环境污染、保持生态平衡, 实现经济、社会可持续发展的需要.

石膏墙板的生产, 是目前我国发展绿色建材的重要方向, 不仅无毒无放射性污染, 而且能消毒杀菌, 净化空气. 并且产品生产过程中无废水、废气、废渣排出, 产品使用完成后, 可回收处理再利用. 石膏基墙材有较低的容重, 干燥收缩值不到 GRC(纤维增强水泥)板、水泥类挤压成型板的 1/3 而且热胀冷缩值极低、稳定性优良, 完全不存在板面开裂的问题. 石膏建材节能(仅为水泥煅烧能耗的 1/4 石灰的 1/3)、节材(与 120mm 的实心粘土砖隔墙相比, 纸面石膏板每平方米的重量是其 1/10~1/9 石膏砌块是其 1/4~2/5)、利废(可利用工业副产品二水石膏如排烟脱硫石膏、磷石膏等)、不污染环境(建筑石膏的烧成过程

收稿日期: 2008-07-11. 基金项目: 国家高技术研究与发展计划(863)项目(项目编号: NO. 2007AA062321).

第一作者简介: 李建锡(1957-), 男, 副教授, 主要研究方向: 无机非金属材料. E-mail: jianxi@sinacn.com

是将二水硫酸钙脱去  $3/4$  的水, 变成半水硫酸钙, 其排放物为水蒸气)、价格低廉等特点。

但是石膏建材本身存在强度低、耐水性差两大急需解决的难题。针对以上情况, 利用含活性硅和铝的工业废渣进行了石膏新型墙体材料的改性试验研究。

## 1 试验材料及方案

### 1.1 试验材料

试验材料包括: 熟石膏、矿渣、普通硅酸盐水泥。由于石膏凝结时间为  $3\sim 5\text{ min}$ , 为了使新型墙体材料的成型时间控制在  $30\text{ min}$  左右, 加入柠檬酸以调节混合物的凝结时间。

石膏是模型制作的主要原料, 一般为白色粉状晶体, 其主要成分是硫酸钙, 按其中结晶水的多少又分为二水石膏和无水石膏, 建筑业生产应用一般为熟石膏, 就是利用二水石膏经过  $180^\circ\text{C}$  左右的低温煅烧失去部分结晶水后成为干粉状, 又可吸收水而硬化的特点。

矿渣是钢厂废弃物, 矿渣性能参数见表 1。

表 1 矿渣微粉性能参数

Tab. 1 The performance parameter of slag

主要化学成分 /%				比表面积 /	密度 /	烧失量 /	W(CI) /	W(SO <sub>3</sub> ) /	活性指数 /
SO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	cm <sup>2</sup>	(g·cm <sup>-3</sup> )	%	%	%	%
30.5	12.5	38.2	9.4	420	2.8	0.05	0.01	0.92	101

### 1.2 试验方法

试验方案为制作 2 组试样比较分析, 具体方法为将熟石膏、矿渣和普通硅酸盐水泥混合均匀, 加入溶有柠檬酸的水在水泥胶砂搅拌机中混合  $2\text{ min}$  倒入水泥胶砂三联试模, 在水泥胶砂振实台震动成型。凝结后将试块脱模, 一组试样在空气中养护 28 天, 另一组在空气中养护 3 天后放入水中养护 25 天。试件的抗压强度在压力试验机上参照 GB177-85 的方法进行测定。通过测定抗压强度得出一组最佳配比, 对最佳配比的试块进行 XRD 分析和 SEM 分析。试验方案配比如表 2 所示。

表 2 试验方案表

Tab. 2 Test program table

方案	矿渣 /%	石膏 /%	水泥 /%	柠檬酸 /%	水灰比 (W/C)
1	60	28	12	0.03	0.42
2	48	40	12	0.03	0.42
3	40	52	8	0.03	0.42
4	30	64	6	0.03	0.42

## 2 试验结果分析讨论

### 2.1 原料配比对试块性能的影响

#### 2.1.1 原料配比对试块凝结时间的影响

在制作试块时, 由于石膏的加入量比较大, 各个配比凝结都很快, 为了很好的控制生产时间, 需要加入缓凝剂来改善其凝结时间, 保证脱模。试验是采用柠檬酸作为缓凝剂。不同配比加缓凝剂后的凝结时间比较如表 3。

由表 3 可以看出, 配比中随着石膏掺量的增加, 试块凝结时间缩短。柠檬酸的加入, 延缓了石膏晶体的动力学过程。当掺入石膏时, 柠檬酸吸附在新生成的晶胚上, 将降低晶胚的表面能, 增加成核势垒, 使晶胚达到临界成核尺寸的时间延长, 石膏的诱导期相应延迟。当

表 3 不同配比加柠檬酸凝结时间比较

Tab. 3 The setting time of different ratio

方案	1	2	3	4
凝结时间 /min	20	17	16	15

晶核达到临界尺寸后,就开始快速生长,水化加速<sup>[2~4]</sup>.在相同柠檬酸掺量的前提下,石膏的掺入量越多,柠檬酸与石膏量的配比失调,使得柠檬酸只对与其成比例的一部分石膏产生缓凝,而大部分石膏依然保有凝结时间较快的特性.所以,石膏掺入较多时,试块的凝结时间就会缩短.

### 2.1.2 原料对比对试块强度的影响

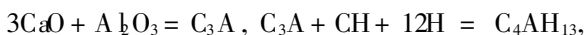
制作了 2 组试块,其中一组脱模后自然养护,另一组泡水养护,进行了两组试块的强度比较,结果如图 1 所示.

由于石膏是一种气硬性胶凝材料,在掺入水泥等水硬性材料后能很好的调节试块的强度.从图 1 中发现,4 个配比的强度均高于 10MPa,其中,方案 2 的强度最高,达到了 24MPa,相较 GB8239—1997 规定的烧结空心砖、普通混凝土小型空心砌块、煤渣砖 MU7.5(即抗压强度  $\geq 7.5$ MPa)的标准,新型墙体材料的抗压强度超过了 MU7.5.

试验中石膏的加入量较大,当水泥和矿渣掺入量超过一定范围时,试块的强度会降低.尽管石膏制品

的耐水性大幅度提高了,但是仍使试块的后期强度下降了.这是因为矿渣必须在一定碱度(pH 值 > 12)溶液中,它的活性才表现出来.在硫酸盐存在条件下,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>可与矿渣中活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和水化铝酸钙化合生成水化硫铝酸钙,大量消耗溶液中的钙、铝离子,反过来又加速了矿渣水化进程,这 2 种作用互相促进.硫酸盐激发实质是碱和硫酸盐共同作用的混合激发.石膏溶解度较小,在早期,它对矿渣体系影响不明显.当矿渣掺量较高时,试块中石膏掺量较低,此时在试块硬化后期,不能提供大量的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与矿渣发生反应生成水化硫铝酸钙,矿渣活性不能充分激发,致使强度较低.图 1 中可以看出方案 3 和方案 4 的强度有所降低,这是因为矿渣和水泥在后期硬化过程中充分发挥作用,试块在水化后期往往膨胀开裂,强度降低;或者在空气中干湿气氛不定,导致试块自行断裂,最终使试块的强度下降.

从图 1 还可以看出,试块泡水养护的强度跟自然养护时的强度相差不大,说明试块具有很好的耐水性.由于水泥、矿渣以及其他添加剂的加入,能够很好地调节墙体材料的耐水性,矿渣中含有的 Si 和 Al 通过石膏的激发作用,石膏与矿渣中的 Al 形成钙矾石,钙矾石呈凝胶状态,具有很好的强度和耐水性,因此使石膏的水化组分性质上发生了巨大的变化.钙矾石形成的反应式如下<sup>[5]</sup>:



石膏和氧化钙同时存在时继续进行以下反

应:  $\text{C}_4\text{AH}_{13} + 3\text{CS}^- \text{H}_2 + 14\text{H} = \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS}^- \cdot \text{H}_{32} + \text{CH}$ , 即生成钙矾石.

### 2.2 XRD 图像分析

基于上述分析可知,采用方案 2 时试块强度最高,凝结时间最合适.故将配比为矿渣:石膏:水泥 = 48:40:12 水灰比为 0.42 的试块进行 XRD 图像分析,图 2 为此配比的 X 射线衍射图谱.

从图 2 可以看出有结晶的衍射峰,说明此试块为晶态结构.试样中除有大量的二水石膏外,还生成较多的高硫型水化硫铝酸钙(钙矾石),它与普通水泥胶凝材料的水化产物不同,由于含有大量的二水石膏,因此不存在低硫型水化硫铝酸钙.

对于存在的钙矾石晶体,是由于在水泥中存在有 C<sub>3</sub>A,而石膏提供 CaO,当液相的 CaO 浓度达到饱和时,C<sub>3</sub>A 依下式水化:  $\text{C}_3\text{A} + \text{CH} + 12\text{H} = \text{C}_4\text{AH}_{13}$  在石膏和氧化钙同时存在的条件下,C<sub>3</sub>A 接着与石膏反应,如下式:  $\text{C}_4\text{AH}_{13} + 3\text{CS}^- \text{H}_2 + 14\text{H} = \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS}^- \cdot \text{H}_{32} + \text{CH}$ , 即形成钙矾石.经观察图谱还可以发现,试样

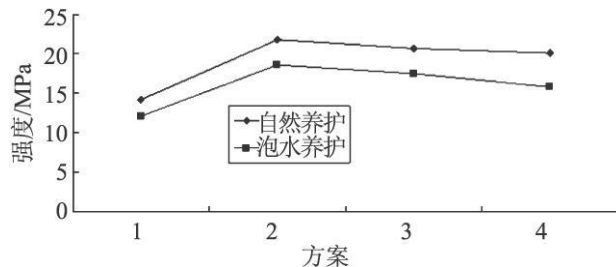


图 1 不同原料配比试块的强度

Fig 1 The intensity of different ratio

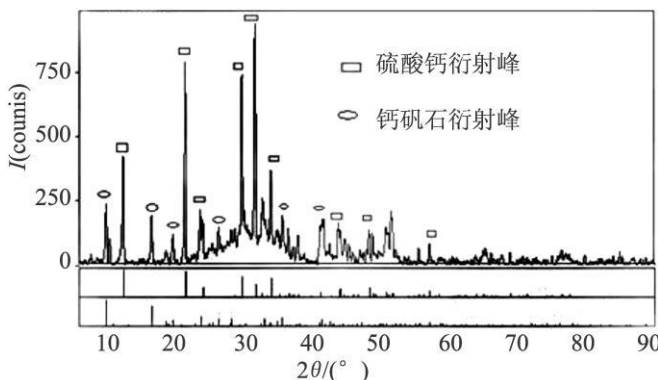
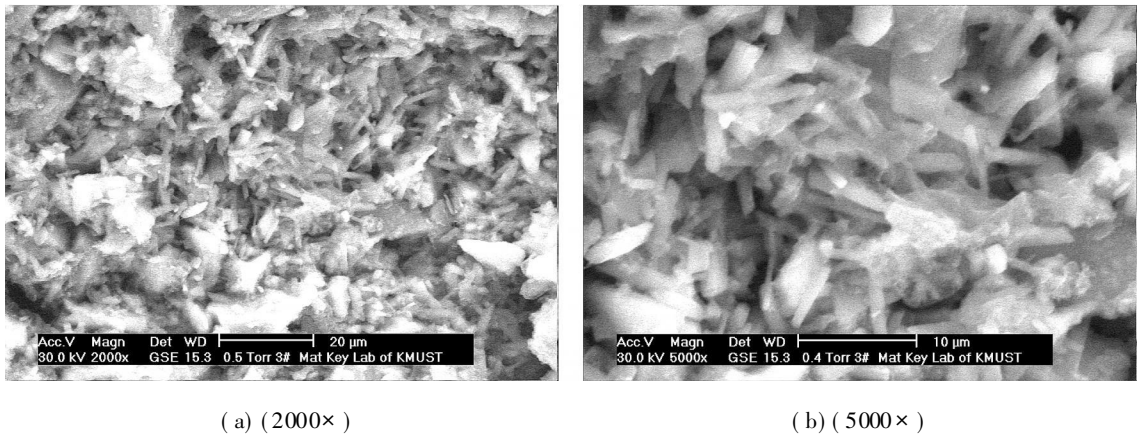


图 2 矿渣:石膏:水泥 = 48:40:12 XRD 图谱

Fig 2 X-ray diffraction patterns of sample with slag: gypsum: cement = 48:40:12

中还有少量  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ , 掺入的水泥产生的水化产物 C-S-H 凝胶量少、结晶度差, 它的衍射峰与石膏等重合, 在 X 射线衍射谱图上不易分辨, 仅在 0.305, 0.281 和 0.184 nm 附近凸起。



(a) (2000×)

(b) (5000×)

图 3 矿渣:石膏:水泥 = 48: 40: 12 SEM 图像

Fig 3 SEM photograph of sample with slag gypsum: cement = 48: 40: 12

### 2.3 SEM 图像分析

图 3 为方案 2 的 SEM 照片, 图中可以看到有大量的棒状和针状晶体存在且空隙较小. 基体中由钙矾石与熟石膏变成的二水石膏均系针状晶体, 且这种晶体生长越大越有利于为矿渣的活性激发创造碱性环境. 石膏在一定饱和条件下,  $\text{H}^-$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  等离子吸附在 (110) 晶面上;  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$  则吸附在 (111) 晶面上;  $\text{OH}^-$  离子则吸附在 (010) 晶面上, 然后, 石膏-矿渣-水泥水化液相在 pH 值在 13~14 左右, 因此, 必然使得  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体成为短柱状. 未水化的矿渣和二水石膏被 C-S-H 凝胶包覆, 填充空隙, 使材料中不出现大孔和贯通孔, 空隙较小, 结构致密度提高, 因而综合性能较好. 这就是试块强度高、耐水性好的根本原因. 这跟试块的 XRD 图像是相吻合的。

### 3 结论

- 1) 试验采用 4 个方案中的方案 2 即配比为矿渣:石膏:水泥 = 48: 40: 12 水灰比为 0.42 的试块凝结时间、强度和耐水性都是最好的;
- 2) 在试块制作过程中加入柠檬酸能够很好地调节墙体材料的凝结时间, 能满足脱模要求;
- 3) 试验中石膏的成分能激发矿渣的活性, 水化后生成大量的钙矾石, 保证试块的后期强度较高;
- 4) 新型墙体材料既具有早强好, 凝结时间快, 保证脱模的特点, 又具有高强, 高耐水, 低碱性的特点, 可以取代低碱高价的硫铝酸盐水泥;
- 5) 新型墙体材料强度在 20 MPa 左右, 强度高于烧结空心砖、普通混凝土小型空心砌块、煤渣砖 MU7.5 (即抗压强度  $\geq 7.5$  MPa) 的强度标准等级。

### 参考文献:

- [1] 王功华. 云南省新型墙体材料发展现状和展望 [J]. 云南建材, 1996(3): 2-6
- [2] SINGH M, GARG M. Retarding Action of Various Chemicals on Setting and Hardening Characteristics of Gypsum Plaster at Different pH [J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(6): 947-950
- [3] SINGH N B, PANDEY S P. Effect of Citric Acid on the Hydration of Plaster of Paris [J]. Gypsum & Lime, 1990, 224: 21-25.
- [4] 彭家惠, 陈明凤. 柠檬酸对建筑石膏水化的影响及其机理研究 [J]. 建筑材料学报, 2005, 8(1): 94-98
- [5] 沈威, 黄文熙. 水泥工艺学 [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1991: 31-36