

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2017.04.019



碱矿渣混凝土配合比参数选择与设计方法

杨长辉¹, 杨凯¹, 潘群², 陈科¹, 朱效宏¹

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045; 2. 重庆市建筑科学研究院, 重庆 400020)

摘要:通过系统研究各配制参数(如:碱组分、水胶比、胶凝材料用量等)对碱矿渣混凝土 28 d 抗压强度的影响,深入分析了 28 d 抗压强度分布规律与方差间的关系。结果表明:碱矿渣混凝土 28 d 抗压强度符合正态分布,且与水胶比呈明显反比关系。在此基础上,提出了适用于碱矿渣混凝土的回归方程,确定了公式中回归系数 α_a 和 α_b 分别为 0.796 和 0.897,得出了碱矿渣混凝土配合比参数选择与设计的具体方法。

关键词:碱矿渣混凝土; 抗压强度; 抗压强度方差; 回归分析

中图分类号: TU502 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2017)04-0122-06

Parameter and design method for alkali-activated slag concrete mix

Yang Changhui¹, Yang Kai¹, Pan Qun², Chen Ke¹, Zhu Xiaohong¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China;
2. Chongqing Construction Science Research Institute, Chongqing 400020, P. R. China)

Abstract: This paper examined the effects of crucial parameters, including W/B, binder content, alkali component, on compressive strength of alkali-activated slag concrete. Based on results obtained, the statistical distribution and variance (standard deviation) of compressive strength results were estimated, and the analysis results from experimental data indicated that the compressive strengths of AASC at the age of 28 day fitted normal distribution and is inversely proportional to the liquid-solid ratio. The relationship between W/B and compressive strength was established through regression analysis, the regression coefficient of formula α_a and α_b is 0.796 and 0.897 respectively. As such, a simple mix design method for alkali-activated slag concrete was proposed.

Keywords: alkali-activated slag concrete; compressive strength; standard deviation of compressive strength; regression analysis

中国在工业现代化的进程中每年有超过 10 亿 t 的工业废渣排放,而综合利用率不足 40%,累积存

料,是一类可再利用资源,能够用于制备不同类型胶凝材料和掺合料^[1-3]。其中,以化学原理设计制备的无熟料水泥-碱矿渣水泥多年来被受关注^[2,4-5]。科

收稿日期:2016-06-15

基金项目:国家自然科学基金(51408078);科技部国际合作项目(2009DFR50450)

作者简介:杨长辉(1965-),男,教授,博士生导师,主要从事建筑材料研究,(E-mail)yqh@cqu.edu.cn。

Received: 2016-06-15

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 51408078); International S & T Cooperation Program of China (ISTCP) (No. 2009DFR50450)

Author brief: Yang Changhui(1965-), professor, doctoral supervisor, main research interest: building materials, (E-mail)yqh@cqu.edu.cn.

研究人员对碱矿渣水泥及混凝土的水化机理、力学性能、变形规律、耐久性能等诸多方面进行了大量研究,取得了丰硕成果^[2, 6-12]。研究表明,碱矿渣水泥在制备过程中排放的“温室气体”仅为普通硅酸盐水泥的10%,单位产品生产能耗只是传统水泥的30%左右,同时,该材料具有早强、高强、低水化热、高抗冻和优良的抵抗化学浸蚀的性能,特别适用于 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等强腐蚀环境,例如:大坝工程、防辐射工程、有毒废弃物的处置与治理等^[2, 4, 6-8],因此,属于环保、低碳、高性能胶凝材料,极具开发潜力。

然而,由于碱组份种类复杂、各地废渣种类繁多、质量参差不齐,在具体配制时仍无具体依据可考,导致目前的碱矿渣混凝土配合比设计方法仍以经验为主,工程用碱矿渣混凝土(尤其是承重结构)还停留在20世纪60年代预制构件的水平,已经不能满足实际需求。

本文对碱矿渣混凝土具体的参数选择与设计

方法展开了研究。分析了碱矿渣混凝土各配制参数(如:碱组分、水胶比、胶凝材料用量)对28 d抗压强度的影响及分布规律与方差的关系,提出了基于保罗米公式适用于碱矿渣混凝土的回归方程,进而确定了制备碱矿渣混凝土参数选择与设计方法。

1 原材料及试验方法

1.1 原材料

矿渣:采用重钢集团矿渣,振动磨粉磨45 min,比表面积为 $460 \text{ m}^2/\text{kg}$,化学成分见表1。试验时,掺入2.5%缓凝组分^[2, 9]。水玻璃原液:采用重庆某化工厂生产的水玻璃,化学成分及性能见表2。氢氧化钠:标准工业用氢氧化钠,纯度为99%。细集料:岳阳中砂,细度模数为2.37。粗集料:歌乐山5~20 mm连续级配石灰岩碎石,最大粒径为20 mm。

表1 矿渣的化学成分

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	TiO_2	MnO	loss	%
33.22	13.54	37.06	1.47	9.23	0.38	0.49	0.35	2.89	0.74	0.63	

1.2 试验方法

研究了碱组份类型、胶凝材料用量和水胶比对碱矿渣混凝土性能的影响。混凝土配合比见表3,其中,6组混凝土成型30组试件(见表3备注)以评估碱矿渣混凝土强度分布规律和方差,其余配比成型10组确定水胶比与抗压强度之间关系。

碱矿渣混凝土搅拌成型和强度测试按《普通混凝土拌合物性能试验方法》(GB/T 50080—2016)和《普通混凝土力学性能试验方法》(GB/T 50081—2016)规定进行。混凝土搅拌完成后,测试出机塌落度,同时成型抗压强度试件($100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$)。在成型1 d后拆模,将试件移至标养室(温度: $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度大于95%),养护28 d时测试抗压强度。

表2 水玻璃原液的性能指标

Table 2 Properties of water glass

$\text{SiO}_2/\%$	$\text{Na}_2\text{O}/\%$	波美度	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	模数	含水率/ $\%$
29.54	12.40	48	1.46	2.46	49.52

2 试验结果与分析

2.1 碱矿渣混凝土抗压强度的分布规律与样本方差

在普通混凝土配合比设计时,设计前需明确两个问题:混凝土抗压强度分布规律及其波动性(即方差)。对于同批混凝土,通常假设其强度值是符合正态分布规律,方差则一般通过已往数据或查表取值。目前,关于碱矿渣混凝土抗压强度分布及其方差的报道很少,本文集中研究不同碱组分和水胶比条件下的碱矿渣混凝土强度分布规律与方差水平、确定方差与抗压强度之间关系,共研究了6组混凝土配合比,固定碱当量和矿粉掺量,配制碱矿渣混凝土的碱组分为水玻璃(WG)和NaOH,具体配合比见表3。

图1给出了不同水胶比条件下水玻璃和NaOH激发矿渣混凝土强度分布频率统计图。从图中可以看出4个明显趋势:1)同水胶比条件下,水玻璃激发的碱矿渣混凝土抗压强度要明显高于NaOH为碱组分(超出25 MPa以上);2)在两种碱组分条件下,

碱矿渣混凝土抗压强度都属正态分布;3)在碱组分相同条件下,抗压强度的偏差相近;4)碱组分类型对碱矿渣混凝土抗压强度偏差有显著影响,水玻璃激发要明显高于 NaOH 激发的碱矿渣混凝土。

表 3 碱矿渣混凝土配合比

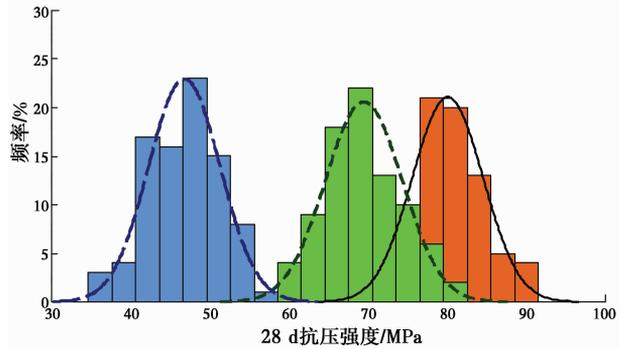
Table 3 Mix proportions of alkali-activated slag concrete examined in this study

碱组分	胶凝材料用量/ (kg·m ⁻³)	用水量/ (kg·m ⁻³)	水胶比	砂/ (kg·m ⁻³)	石子/ (kg·m ⁻³)	备注 (成型组数)
水玻璃 (WG)	350	122.5	0.35	755	1 130	10
		140	0.40	745	1 120	10
		157.5	0.45	740	1 110	10
		175	0.50	735	1 100	10
		192.5	0.55	725	1 085	10
	550	157.5	0.35	660	1 105	30
		180	0.40	650	1 063	30
		202.5	0.45	655	1 065	10
		225	0.50	635	1 035	30
		270	0.55	625	1 025	10
氢氧化钠 (NaOH)	350	192.5	0.35	570	1 015	10
		220	0.40	565	1 000	10
		247.5	0.45	555	985	10
		275	0.50	545	965	10
		302.5	0.55	535	945	10
	550	140	0.40	755	1 130	10
		157.5	0.45	750	1 120	10
		175	0.50	740	1 110	10
		192.5	0.55	734	1 100	10
		210	0.60	727	1 090	10
550	180	0.40	660	1 080	30	
	202.5	0.45	653	1 065	30	
	225	0.50	645	1 050	10	
	247.5	0.55	635	1 035	30	
	270	0.60	625	1 025	10	
550	220	0.40	575	1 020	10	
	247.5	0.45	565	1 000	10	
	275	0.50	555	985	10	
	302.5	0.55	545	965	10	
	330	0.60	535	950	10	

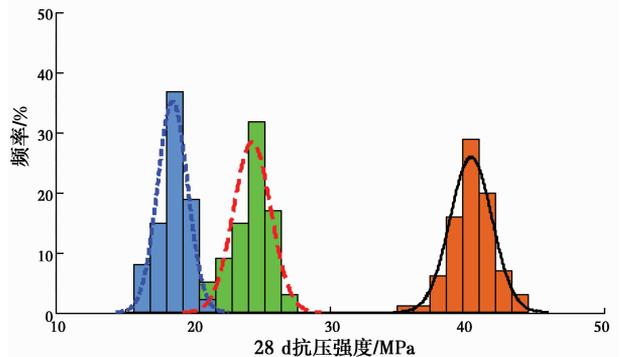
注:试验中碱当量固定为胶凝材料用量的 5%(以 Na₂O 计);所使用的水玻璃模数为 1.5。

为检验碱矿渣混凝土抗压强度数据分布特性,

研究对 6 组数据进行了 Ryan-Joiner 正态分布测验。由检验结果可知,所有 Ryan-Joiner 检验值均在 0.99 以上(Ryan-Joiner 检验值约接近 1,样本约接近正态分布^[13]),同时,*p* 值远大于 0.1 阈值,表明 6 个样本都满足正态分布要求,因此,可认为碱矿渣混凝土抗压强度属于正态分布。



注: 0.35 80.02 4.487 0.4 69.40 4.884 0.5 46.67 4.533
(a) 水玻璃激发碱矿渣混凝土抗压强度分布



注: 0.4 40.24 1.528 0.5 24.23 1.358 0.6 18.41 1.098
(b) NaOH 激发碱矿渣混凝土抗压强度分布

图 1 碱组分和水胶比碱矿渣混凝土抗压强度分布影响
Fig. 1 Effect of activator and W/B ratio on distribution of compressive strength results

样本方差是在配合比设计前需确定的另一主要参数。图 2 给出了碱矿渣混凝土抗压强度方差和方差的 95% 置信区间。根据图 2 数据可知,水玻璃为碱组分的碱矿渣混凝土抗压强度方差约为 4.5 MPa,与普通混凝土抗压强度方差相近;当碱组分为 NaOH 时,抗压强度的方差为 1.3 MPa,略低于普通混凝土抗压强度方差^[2, 14-15]。此外,碱组分相同时,水胶比对碱矿渣混凝土抗压强度的方差影响并不明显。这表明碱组分种类不但影响抗压强度的值,对其波动性影响也十分显著。水玻璃激发的碱矿渣混凝土抗压强度较高可能是导致这一现象的主要原因^[2, 14],另外,本次研究采用的工业级 NaOH,纯度较高(>99%),质量较为稳定,因此,用其所配置混凝土抗压强度波动性较小。

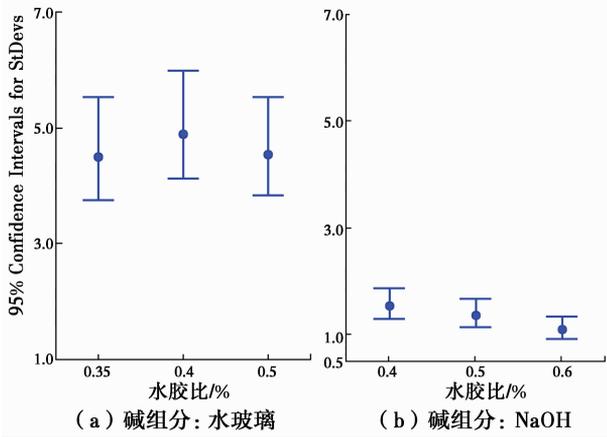


图 2 碱组分和水胶比碱矿渣混凝土抗压强度方差的影响
Fig. 2 Effect of activator and W/B on standard deviation of compressive strength results

高水胶比、高胶凝材料用量条件下尤为明显(如图 3 所示)。

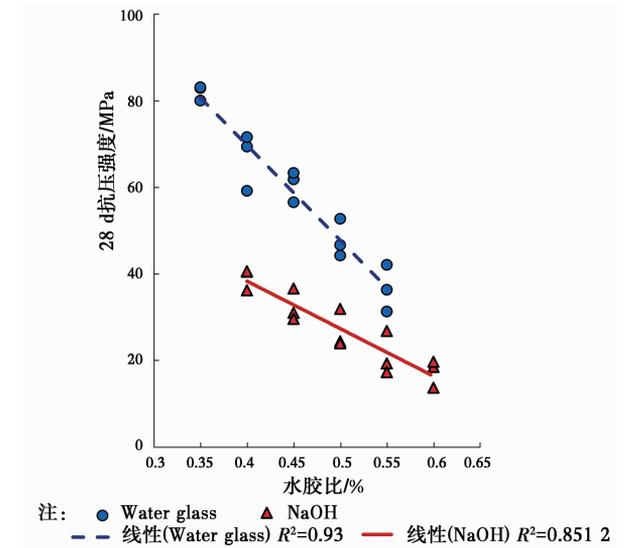


图 3 不同碱组分条件下碱矿渣混凝土强度与水胶比线性关系

Fig. 3 Relationship between compressive strength and W/B for alkali-activated slag concrete

2.2 水胶比和胶凝材料用量对碱矿渣混凝土抗压强度的影响

在设计普通硅酸盐混凝土配合比时,水胶比由配制强度和保罗米公式确定^[2-3, 14]。目前,关于碱矿渣混凝土计算方法的相关报道很少,为碱矿渣混凝土配合比设计提供依据,应建立碱矿渣混凝土抗压强度与水胶比之间的定量关系。本次试验选择水玻璃和 NaOH 两种碱组分,在 3 个胶凝材料用量水平上研究 5 个水胶比碱矿渣混凝土抗压强度的变化规律(混凝土具体配合比见表 3)。

图 3 给出了两种碱组分在不同水胶比和胶凝材料用量的条件下的抗压强度。如图所示,当碱组分相同时,碱矿渣混凝土的抗压强度随水胶比增加几乎呈线性递减(相关系数大于 0.85)。对于普通混凝土当水胶比在 0.38~0.65 范围内,抗压强度与水胶比同样存在一个线性区间^[14-15],碱矿渣混凝土也呈现相似规律。为验证以上分析的有效性,图 4 给出了回归分析残差特性。数据表明,NaOH 激发混凝土抗压强度的残差(5 MPa 以内)要小于水玻璃激发组(10 MPa 以内),这是由于两组之间方差差异所致(见图 2),而且,残差基本符合正态分布且均匀分布在预测值的两侧,验证了分析结果的可靠性。

另外,当胶凝材料用量从 350 kg/m³ 增加至 550 kg/m³ 时,碱矿渣混凝土抗压强度略有降低(最大降低幅度为 7 MPa)。这是由于在保持水胶比不变的前提下,混凝土单方用水量随胶凝材料用量增加而增加,这加大了硬化后碱矿渣混凝土孔隙率,以至于在高胶凝材料用量时抗压强度下降。此作用在

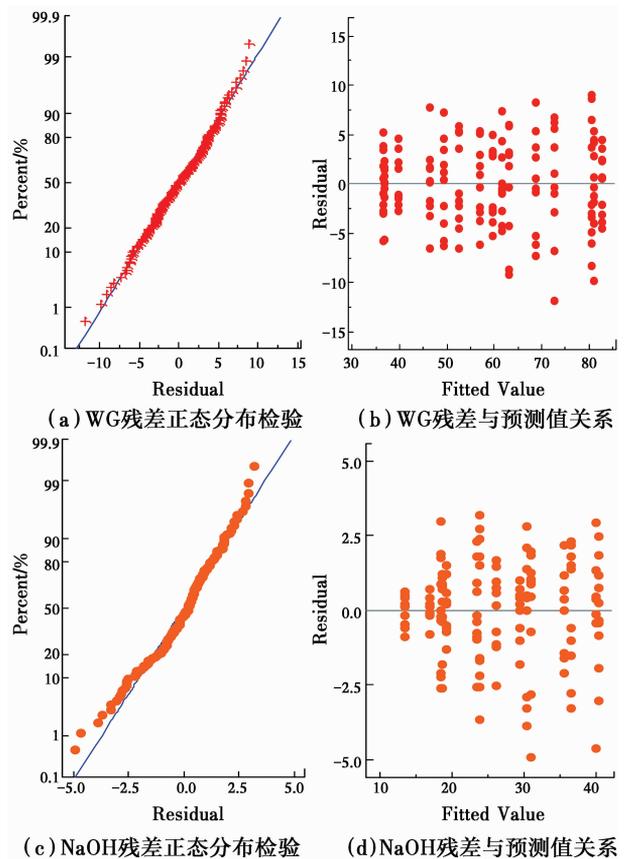


图 4 碱矿渣混凝土强度与水胶比线性关系残差分析
Fig. 4 Analysis of residuals for regression relationships between alkali-activated slag concrete (activated by WG and NaOH) and W/B

研究数据表明,尽管抗压强度与水胶比呈线性关系,但水玻璃激发时斜率较大,此外,水玻璃激发时,抗压强度与水胶比相关系数(0.93)明显高于NaOH激发的混凝土(0.85)。综合考虑样本方差、抗压强度随水胶比变化范围、抗压强度与水胶比相关性,本次研究建议用水玻璃配制承重结构的碱矿渣混凝土。

根据《普通混凝土配合比设计规程》JGJ 55—2011^[16],混凝土抗压强度与水胶比间的基本关系可由式(1)确定。

$$\frac{W}{B} = \frac{\alpha_a f_b}{f_{cu,0} + \alpha_a \alpha_b f_b} \quad (1)$$

式中: $f_{cu,0}$ 为混凝土配制强度,MPa; W/B 为混凝土水胶比; f_b 为胶凝材料 28 d 胶砂抗压强度,MPa;胶凝材料 28 d 胶砂抗压强度 f_b 可按现行标准《水泥胶砂强度检验方法法》(GB/T17671)实测; α_a 、 α_b 为回归系数。

目前,关于碱矿渣混凝土的相关回归方程并没有建立。本课题组研究结果表明^[2,9],当碱组分为水玻璃、碱当量为 5% 时,碱矿渣胶砂强度(f_b)与 52.5 普通硅酸盐胶砂强度相近。根据式(1)和图 3 中所示的测试结果,对水玻璃激发的碱矿渣混凝土抗压数据进行非线性回归分析,确定式(1)中的回归系数 α_a 和 α_b 分别为 0.796 和 0.897(注:适用于实配 28 d 抗压强度在 40~80 MPa 之间的碱矿渣混凝土)。

2.3 碱矿渣混凝土配合比设计方法

在拟报批的住房和城乡建设部行业规范《碱矿渣混凝土应用技术规程》中,碱矿渣混凝土配合比设计方法与《普通混凝土配合比设计规程》(JGJ 55—2011)^[16]中规定相似,具体步骤如下(公式中参数的意义与形式参照 JGJ 55—2011 制定):

1)确定碱矿渣混凝土配制强度 对于碱矿渣混凝土抗压强度保证率选为 95%,因此,实配混凝土抗压强度可由式(2)确定。

$$f_{cu,0} = f_{cu,k} + 1.645\sigma \quad (2)$$

式中: $f_{cu,0}$ 为混凝土实配抗压强度,MPa; $f_{cu,k}$ 为混凝土的设计强度等级值,MPa; σ 为混凝土抗压强度标准差,MPa。

2)确定碱矿渣混凝土抗压强度标准差(σ) 根据实际情况,可选用以下两种方法确定碱矿渣混凝土强度标准差(σ):

(1)当具有近 1~3 个月的同一品种、同一强度

等级混凝土的强度资料,且试件组数不小于 30 时,混凝土强度标准差应按式(3)计算。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n f_{cu,i}^2 - nm_{fcu}^2}{n-1}} \quad (3)$$

式中: σ 为混凝土强度标准差; $f_{cu,i}$ 为第 i 组的试件强度,MPa; m_{fcu} 为 n 组试件的强度平均值,MPa; n 为试件的组数。

(2)在没有实测数据的情况下,可根据本次试验测试结果 1 选择。由水玻璃激发的碱矿渣混凝土抗压强度偏差为 4.6 MPa(3 个水胶比条件下,碱矿渣混凝土抗压强度方差平均值)。

3)确定碱矿渣胶砂抗压强度 可根据碱当量选择水玻璃激发碱矿渣胶砂强度(f_b)。前期数据表明当水玻璃模数为 1.5 时,在碱当量为 4% 情况下,碱矿渣胶砂抗压强度满足《水泥胶砂强度检验方法法》(GB/T 17671)中 42.5 级水泥要求,而碱当量增为 5% 时满足 52.5 级要求[ref]。

4)确定碱矿渣混凝土水胶比 根据实配混凝土抗压强度和保罗米公式(式(1))确定碱矿渣混凝土初始水胶比。

5)确定碱矿渣混凝土单方用水量 每立方米混凝土用水量应符合《普通混凝土配合比设计规程》(JGJ 55—2011)中的规定,根据粗骨料的品种、粒径及施工要求混凝土稠度,选取单方用水量。

6)确定碱矿渣混凝土单方胶凝材料用量 确定单方用水量之后,用式(4)计算胶凝材料用量。

$$m_{b0} = \frac{m_{w0}}{W/B} \quad (4)$$

式中: m_{b0} 为每立方米矿渣用量,kg/m³; m_{w0} 为计算配合比每立方米混凝土的用水量,kg/m³。

7)确定骨料用量 碱矿渣混凝土其它配合比参数,砂率、粗细骨料用量按照《普通混凝土配合比设计规程》(JGJ 55—2011)规定计算。

碱矿渣混凝土粗、细骨料用量由质量法计算,每立方米混凝土拌合物的假定质量(kg),可取 2 350~2 450 kg/m³。

3 结论

研究了不同配合比参数(水胶比、碱组分种类、胶凝材料用量)对碱矿渣混凝土抗压强度分布规律与方差的影响,得到如下结论:

1)使用水玻璃或 NaOH 激发的碱矿渣混凝土

抗压强度均符合正态分布。

2)不同碱组分条件下碱矿渣混凝土强度与水胶比呈线性关系,且残差均匀分布在预测值两侧并符合正态分布,证明碱矿渣混凝土强度与水胶比的线性关系成立。

3)水玻璃激发的碱矿渣混凝土质量更为稳定,其配合比设计方法可以按照普通混凝土配合比设计方法进行,回归公式中的系数 α_a 和 α_b 分别为 0.796 和 0.897。

论文明确了水玻璃激发碱矿渣混凝土的水胶比与抗压强度关系,计算了方程中回归常数(α_a 和 α_b),提出了碱矿渣混凝土配合比设计方法,为《碱矿渣混凝土应用技术规程》中关于混凝土配合比设计参数选择依据和设计准则提供了进一步的说明。

参考文献:

- [1] GARTNER E. Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34:1489-1498.
- [2] 蒲心诚. 碱矿渣水泥与混凝土[M]. 北京:科学出版社,2010.
PU X C. Alkali-activated slag cement and concrete [M]. Beijing: Science Press, 2010. (in Chinese)
- [3] CHOI J I, BANG Y L, RANADE R, et al. Ultra-high-ductile behavior of a polyethylene fiber-reinforced alkali-activated slag-based composite [J]. Cement and Concrete Composites, 2016, 70:153-158.
- [4] GARCIA-LODEIRO I, FERNAMANDEZ-JIMENEZ A, PALOMO A. Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash - portland cement blends [J]. Cement and Concrete Research, 2013, 52: 112-122.
- [5] 殷素红, 文梓芸, 余其俊. 碱激发碳酸盐矿胶凝材料反应产物的研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32:311-316.
YIN S H, WEN Z Y, YU Q J. Study on reaction products of alkali-activated carbonatites cementitious materials [J]. Journal of Chinese Ceramic Society, 2004, 32:311-316. (in Chinese)
- [6] 陈友治, 蒲心诚. 新型碱矿渣混凝土抗冻性研究[J]. 低温建筑技术, 1997, 69:5-6.
CHEN Y Z, PU X C. Research on the frost resistance of a new type of alkali-slag concrete [J]. Low

Temperature Architecture Technology, 1997, 69:5-6. (in Chinese)

- [7] WANG S D, SCRIVENER K. ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of alkali-activated slag [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33:769-774.
- [8] NAZER A, PAYA J, BORRACHERO M V, et al. Use of ancient copper slags in Portland cement and alkali activated cement matrices [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 167:115-123.
- [9] 杨长辉, 刘先锋, 刘建. 碱矿渣水泥及混凝土化学外加剂的研究进展[J]. 混凝土, 2006, 198:17-18, 29.
YANG C H, LIU X F, LIU J. The research progress of chemical admixture for alkali-activated slag cement and concrete [J]. Concrete, 2006, 198:17-18, 29. (in Chinese)
- [10] BERNAL S A, PROVVIS J L, GUTIERREZ R M D, et al. Accelerated carbonation testing of alkali-activated slag/metakaolin blended concretes: effect of exposure conditions [J]. Materials and Structures, 2015, 48(3): 653-669.
- [11] GU Y M, FANG Y H, YOU D, et al. Properties and microstructure of alkali-activated slag cement cured at below and about-normal temperature [J]. Construction and Building Materials, 2015, 79:1-8.
- [12] RASHAD A M. A comprehensive overview about the influence of different additives on the properties of alkali-activated slag: a guide for civil engineer [J]. Construction and Building Materials, 2013, 47: 29-53.
- [13] GRAYBILL F A, IYER H K. Regression analysis: concepts and applications [M]. Belmont, Calif: Duxbury Press, 1994.
- [14] NEVILLE A M. Properties of concrete [M]. 4th ed. Harlow, Pearson Education Ltd, 1995.
- [15] PU X C. Super-high strength, high performance concrete [M]. Taylor and Francis Ltd, 2011.
- [16] 普通混凝土配合比设计规程: JGJ55—2011[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.
Specification for mix proportion design of ordinary concrete: JGJ55-2011[S]. Beijing: China Architecture and Building Press, 2011. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)